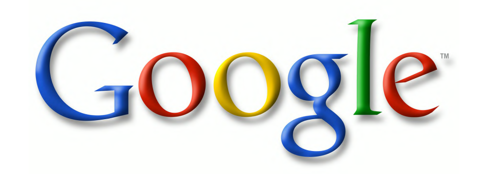
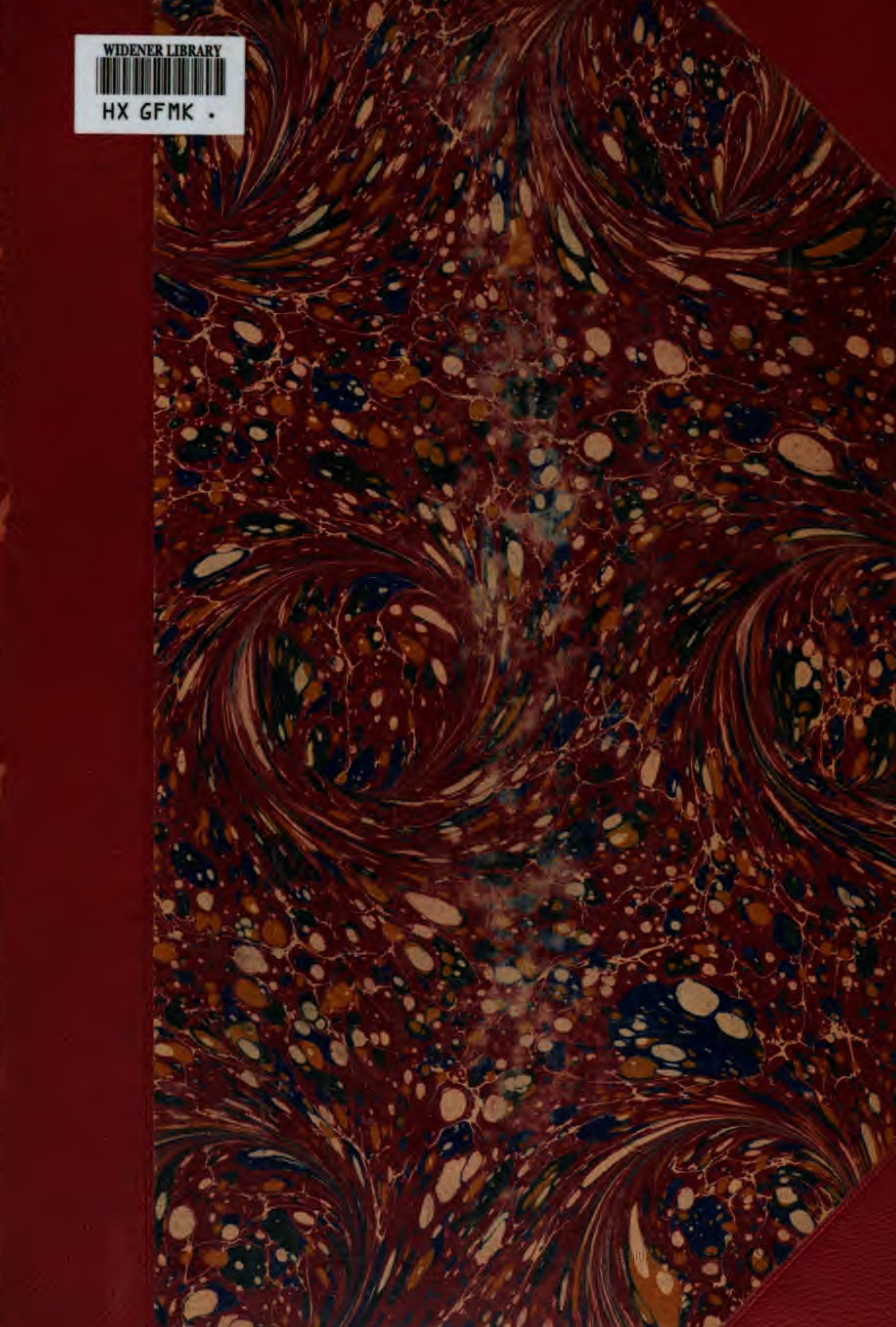
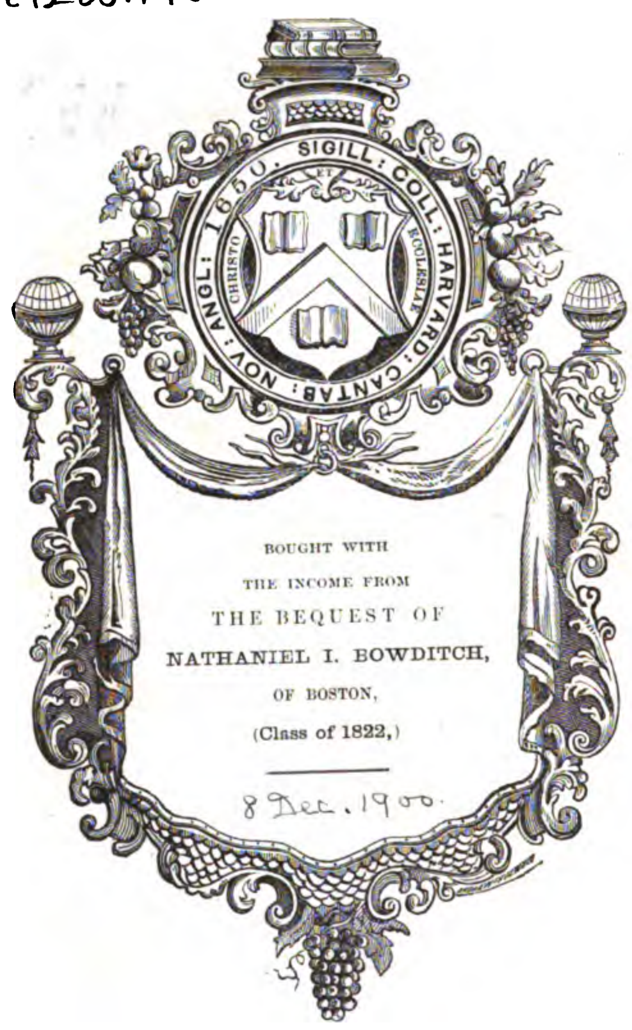
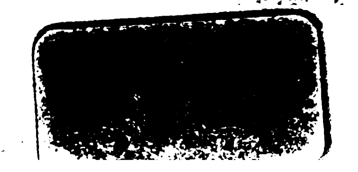



WIDENER LIBRARY
HX GFMK .


SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE



Jahrbuch für Elektrochemie.

Berichte

über die

Fortschritte des Jahres 1899.

Unter Mitwirkung der Herren Prof. Dr. K. Elbs-Giessen,
Prof. Dr. F. W. Küster-Clausthal und Privatdoc. Dr. H. Danneel-Aachen

herausgegeben

von

Dr. W. Nernst,

o. Professor an der Universität Göttingen,
Direktor des Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie,

und

Dr. W. Borchers,

o. Professor an der Technischen Hochschule Aachen,
Vorstand des Laboratoriums für Metallhüttenkunde und Elektrometallurgie.

VI. Jahrgang.

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp.
1900.

Vorwort.

Mit dem Hinweis auf das Vorwort des V. Jahrganges möchten wir die Bitte an die Fachgenossen wiederholen, uns durch Uebersendung von Sonderabdrücken oder durch Quellenangaben, sowie durch Beiträge zur Statistik über die Fortschritte der elektrochemischen Technik nach Möglichkeit zu unterstützen.

Aachen und Göttingen, im Juli 1900.

Die Herausgeber

Nernst. Borchers.

Inhaltsverzeichniss.

I.

Wissenschaftlicher Theil.

II.

Angewandte Elektrochemie.

I.

Wissenschaftlicher Theil.

Allgemeines.

Unterricht.

Bei Gelegenheit der Centenarfeier der Kgl. Technischen Hochschule zu Charlottenburg hat S. Maj. der König den technischen Hochschulen Preussens das Recht der Verleihung des Doktor-Ingenieur-Titels (Dr.-Ing.) zuerkannt. Die Verleihung erfolgt an Kandidaten, die die Diplomprüfung bereits hinter sich haben (Diplom-Ingenieure; Dipl.-Ing.) auf Grund einer weiteren Prüfung, oder auch Ehren halber an Männer, die sich um die technischen Wissenschaften besonders verdient gemacht haben. In schneller Folge sind die andern Bundesstaaten dem Vorgang Preussens gefolgt.

Die mit gewaltigen Schritten vorwärts schreitende Bedeutung der anorganischen Chemie für Wissenschaft und Technik, sowie die ungeheure Verbreiterung der chemischen Wissenschaften überhaupt fordert gebieterisch eine weitergehende Arbeitstheilung auf dem chemischen Lehrgebiete, als sie bisher auf den deutschen Universitäten vorhanden ist. Für einen Mann ist es unmöglich, dieses ganze Gebiet in der Weise zu beherrschen, wie es für eine fruchtbare Lehrthätigkeit erforderlich erscheint. An den technischen Hochschulen ist diese Arbeitstheilung bereits erfolgt, es existiren dort Ordinariate für die verschiedensten Zweige der Chemie, für anorganische, organische, technische Chemie und Hüttenkunde. Nicht so auf den Universitäten, auf denen im Allgemeinen der gesammte chemische Unterricht einem Organiker unterstellt ist. Diesem Mangel und dem Bedürfnisse nach Abhilfe ist von verschiedenen Seiten der Regierung gegenüber Ausdruck verliehen worden.

Zunächst ist eine Rede von T. H. Böttinger[1] im preussischen Abgeordnetenhause zu erwähnen. Der Redner betont die Bedeutung der anorganischen Chemie als Grundlage für chemisches Wissen über-

1) Abgedruckt unter dem Titel „Die Entwicklung des chemischen Unterrichts auf den Universitäten", Zeitschr. f. Elektroch. 5. 446—447. Verh. des preussischen Abgeordnetenhauses vom 11. März 1899.

haupt, die in letzter Zeit so ausserordentlich gewachsene technische Bedeutung derselben, die sehr dringende Gefahr, dass Deutschland in der anorganischen Chemie gegen andere Staaten, in denen zum Theil gerade für anorganische Arbeiten grosse Mittel zur Verfügung gestellt werden, zurückbleibt. Es ist zu wünschen, dass die Universitäten eigene Lehrstühle für anorganische Chemie mit eigenen Laboratorien und eigenem Examensrecht erhalten. Gleichzeitig legt der Redner für die Wiederaufnahme des chemisch-technischen Unterrichts auf den Universitäten ein gutes Wort ein.

Diese Rede, die der Natur des Ortes, wo sie gehalten wurde, zufolge mehr politischen Charakters ist, wird ergänzt durch einen besonders den wissenschaftlichen Standpunkt der Frage betonenden Vortrag des Ehrenvorsitzenden der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Geheimrath W. Hittorf[1], gehalten auf der diesjährigen Versammlung der Gesellschaft (Die anorganische Chemie und ihre Pflege). Mit einem Hinweis auf den Vortrag von van't Hoff über die zunehmende Bedeutung der anorganischen Chemie (Jahrb. **5**. 11) verbindet der Vortragende in kraftvoller glänzender Weise einen kurzen Ueberblick über die Erfolge derselben, insbesondere über die einschneidende Bedeutung der physikalischen Methoden für sie; daran schliesst sich die Verlesung einer Adresse an die Regierung, in welcher der Wunsch der Einrichtung anorganischer Laboratorien und Ordinariate auf wissenschaftlicher Grundlage ausgesprochen wird. Nach einer vollständig einmüthigen Debatte über diesen Gegenstand, an der sich T. H. Böttinger, W. Ostwald, W. Nernst, Kraut betheiligten, wurde die Adresse einstimmig von der Versammlung angenommen.

Bücherschau. — Als für die wissenschaftliche Elektrochemie wichtige Bücher sind mehrere Neuauflagen zu erwähnen, die jedoch zu allgemein bekannt sind, als dass eine eingehende Besprechung erforderlich wäre, sowie einige neue Werke. Grundriss der allgemeinen Chemie von W. Ostwald[2]; dritte umgearbeitete Auflage; Verf. hat besonders sein Augenmerk darauf gerichtet, die chemische Wissenschaft von hypothetischem Beiwerk zu befreien; er sucht z.B. die stöchiometrischen Grundgesetze von der Atom- und Molekulartheorie loszulösen. Ferner ist der grossen Weiterentwicklung der theoretischen Chemie seit der letzten Auflage in weitestem Maasse Rechnung getragen, was bei dem verhältnissmässig geringen Umfang

1) Zeitschr. f. Elektroch. **6**. 27—32.

2) Verlag von W. Engelmann, Leipzig.

des Buches sicher keine leichte Aufgabe war. Die Ansicht des Verf., für Anfänger einen klaren und zuverlässigen Führer geschaffen zu haben, scheint dem Ref. aus einer zu guten Meinung des Verf. von dem geistigen Verdauungsvermögen von Anfängern entsprungen zu sein; Anfänger würden bald an der zu konzentrirten Nahrung erlahmen. Dagegen ist es für solche fortgeschrittenere Chemiker, die noch mit der systematischen Ordnung ihres eigenen Wissens beschäftigt und schon etwas Kritik zu üben im Stande sind, sowie für Fortgeschrittenere überhaupt sowohl als Nachschlagebuch, wie Repetitorium und als Führer und Anregung zu tieferem Eindringen in chemische und physikalisch-chemische Theoreme zu empfehlen. — In der vierten Auflage des Buches: Physikalisches Praktikum mit besonderer Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Methoden von E. Wiedemann und H. Ebert[1] ist der Theil, der die elektrischen Messungen enthält, gegenüber den vorigen Auflagen erweitert und nach den neueren Erfahrungen umgearbeitet worden. Dass das Buch seit seinem Erscheinen, d. h. in kaum 10 Jahren, bereits die vierte Auflage erlebte, ist die beste Gewähr für die Vorzüge desselben. — Zu erwähnen ist ferner die Neuauflage (dritte) der Grundzüge der Elektrochemie von R. Lüpke[2], ein vorzügliches Buch, das ebenfalls bekannt genug ist, um eine eingehendere Besprechung unnöthig erscheinen zu lassen.

Maasseinheiten. — Die Kommission der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft für elektrochemische Maasseinheiten empfiehlt, Angaben über Stromdichte möglichst in Ampère pro Quadratcentimeter (a/qcm) auszudrücken.

Ueber die Vereinfachung der elektrischen Einheiten hat Blondel[3] Vorschläge gemacht, da die beiden bisher üblichen Einheitssysteme, das gr-cm-sec-System und das Erdquadrant-gr $\times 10^{-11}$-sec-System, wenig einfache Beziehungen zu einander haben und man bei der Umrechnung von einem zum andern nicht weniger als 14 Potenzen von 10 nöthig hat. Doch dürften seine Vorschläge eine Vereinfachung nicht gerade bedeuten. Folgende Einheiten sind von ihm getauft worden: Stromstärke = galva, Spannung = frank, Widerstand = thom, Menge = poisson, Leistung = max, Induktanz = helm, Kapazität = arag. Die Potenzen von 10 werden durch Zusatzsilben bezeichnet und zwar hyper = 10^{+9}, hypo = 10^{-9}, ano = 10^{15}, katho

1) Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig.
2) Verlag von Jul. Springer, Berlin.
3) Eclairage électr. **21**. 7—11.

$= 10^{-15}$, mega und micro für 10^6 und 10^{-6}, kilo und milli für 10^3 und 10^{-3}.

Auch F. Kerntler[1] (Die Unität des absoluten Maasssystems in Bezug auf magnetische und elektrische Grössen) betont die Mängel der bisherigen Systeme, da die Einheiten in den beiden Systemen, dem statischen und magnetischen, verschiedene Dimensionen haben, und bildet durch Benutzung der kritischen Geschwindigkeit ein einheitliches Maasssystem aus.

Ebenso lesenswerth wie diese Schrift ist ein ausführlicheres Buch von G. Lippmann[2]: Unités électriques absolues.

Referate. — Die Volta-Zelle vom Standpunkte der Thermodynamik lautet eine kurze referirende Besprechung von W. R. Cooper[3] über die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie auf galvanische Elemente. Zum Schluss werden unter dem Titel: Scheinbare Ausnahmen der Helmholtz'schen Gleichung die Unsicherheiten besprochen, die bei der Berechnung elektromotorischer Kräfte zu falschen Resultaten Anlass geben können, wie gelöste Gase, Unkenntniss der in der Zelle wirklich stattfindenden Reaktionen und verschiedene elektromotorische Wirksamkeit der Metalle je nach ihrer Form (ob kompakt oder als Schwamm).

Chemische und Kontakt-Theorien von W. R. Cooper[4] lautet ein Aufsatz, der den heutigen Stand der Diskussion über chemische und Kontakt-Theorien beleuchten soll. Er ist einem demnächst erscheinenden Buche: „Ueber Primärbatterien" desselben Verfassers entnommen.

W. Kaufmann[5] bespricht in einem Vortrage die Arbeiten von J. J. Thomson, Zeleny, Child, Mac Clelland u. A. über Ionenwanderung in Gasen.

E. Schmidt[6] setzt seine referirende Arbeit „Magnetische Untersuchungen" fort; der in das Berichtsjahr fallende letzte Theil behandelt die magnetischen Eigenschaften des Eisens und verwandter Metalle. Die auch als Buch erschienene Arbeit ist den Bedürfnissen der Hüttenpraxis angepasst und kann besonders Eisenhüttenchemikern sehr empfohlen werden.[7]

---

1) Verlag von B. G. Teubner, Leipzig.
2) Verlag von Carré & Naud, Paris.
3) The Electrician **43**. 801—803.
4) ib. 877—880.
5) Physik. Zeitschr. **1**. 22—25.
6) Zeitschr. f. Elektroch. **5**. 303—316, 393—398, 493—508.
7) Verlag von W. Knapp in Halle.

R. A. Lehfeldt[1] hat der British Association eine Notiz vorgelegt, in der er ausrechnet, dass die Metallmengen, welche nach der Nernst'schen Theorie beim Eintauchen eines Metallstückes als Ionen in Lösung gehen und dadurch die Spannung des Metalls gegen die Lösung hervorrufen, bei Zink pro Quadratcentimeter Metallfläche mehrere Centigramm betragen, also wägbar sein müssten. Der Gang der Rechnung ist in dem uns vorliegenden Auszug leider nicht wiedergegeben, so dass die Rechnung nicht geprüft werden konnte.

Theorien.

Systematik. — Eine sehr interessante längere Arbeit über die Systematik anorganischer Verbindungen veröffentlichten R. Abegg und G. Bodländer[2], die, da sie mehrere von einander mehr oder weniger unabhängige Unterabtheilungen enthält, in der Originaldisposition besprochen sei. — Einleitung. Während sich die Systematik der organischen Chemie an der Hand der Valenzlehre und der sich daraus ergebenden Konstitutionsformeln begründen liess, lässt dieses Grundprinzip wegen der ausserordentlichen Mannigfaltigkeit der die anorganischen Verbindungen konstituirenden Elemente in der anorganischen Chemie völlig im Stich. Die anorganischen Verbindungen zeichnen sich aber den organischen gegenüber durch eine ganz hervorragende Neigung zur Ionisation aus und zwar besitzt diese Affinität der Atome und Radikale zur elektrischen Ladung oder zum Elektron — man kann die Ionen als gesättigte Verbindungen betrachten, deren einer Bestandtheil das Elektron bildet — eine grosse Bedeutung für die Systematik der anorganischen Chemie; man darf jedoch keinen Wesensunterschied zwischen der Verwandtschaft der Atome und Radikale zum ⊕ oder ⊖-Elektron machen, sondern der Unterschied ist nur graduel; eine grosse Verwandtschaft zum positiven bedeutet eine um so kleinere zum negativen. Die freie Energie dieser Verbindungen Materie-Elektron ist zahlengemäss anzugeben, und zwar ist das Maass derselben durch die Lösungstensionen oder Zersetzungsspannungen und Haftintensitäten gegeben. Setzt man die Haftintensität für Wasserstoff gleich Null, so erhält man eine Tabelle, aus der sich durch Addition direkt die Zersetzungsspannungen der Salze, sowie die elektromotorischen Kräfte von galvanischen Ketten ermitteln lassen, eine Tabelle, deren Vervollständigung eine wichtige Aufgabe der Elektrochemie ist.

1) The Electrician **43**. 812.

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**. 453—499.

Kationen				Anionen	
K	+ 3,07 (?) Volt	H	± 0 Volt	Cl	1,31
Na	+ 2,8 (?)	Sb	< − 0,13	Br	0,94
Mg	+ 1,47 (?)	Bi	< − 0,25	J	0,52
Al	+ 1,28 (?)	As	< − 0,31	O	1,08
Mn	+ 1,06	$\overset{\text{II}}{\text{Cu}}$	− 0,34	OH	1,68
Zn	+ 0,74	Ag	− 0,78	SO_4	1,94
Cd	+ 0,38	$\overset{\text{I}}{\text{Hg}}$	− 0,79	HSO_4	2,6
$\overset{\text{II}}{\text{Fe}}$	+ 0,33	$\overset{\text{II}}{\text{Pd}}$	< − 0,82 (?)	NO_3	1,88
$\overset{\text{I}}{\text{Tl}}$	+ 0,30	$\overset{\text{IV}}{\text{Pt}}$	< − 0,94 (?)	CH_2ClCOO	1,98
Ni	+ 0,22	$\overset{\text{III}}{\text{Au}}$	< − 1,10 (?)	$CHCl_2COO$	2,23
Co	+ 0,22			HCOO	1,88
Pb	+ 0,17			CH_3COO	2,05
$\overset{\text{II}}{\text{Sn}}$	+ 0,16			C_2H_5COO	2,20
				C_3H_7COO	2,35

Die Zersetzungsspannungen gelten für Lösungen, die für die zu entladenden Ionen normal sind. Für Sb, Bi, As, Pd, Pt, Au lassen sich Lösungen von normaler Ionenkonzentration nicht darstellen und die Konzentration ihrer Ionen in den untersuchten Lösungen ist nicht bekannt, so dass eine Reduktion der Zersetzungsspannung auf normale Konzentration nicht ausführbar ist. Sicher ist sie viel geringer, so dass die vergleichbaren Zahlen noch erheblich kleiner (negativ grösser) als die obigen sind. Für O und OH beziehen sich die Werthe auf normale Konzentrationen der Wasserstoffionen.

Elektroaffinität und Löslichkeit. Je konzentrirter eine Lösung ist, desto grösser ist im Allgemeinen die Menge der Ionen in der Lösung, doch hat die Löslichkeit der Ionen dort ihre Grenze, wo die Lösung an dem Salz gesättigt ist. Die Grenze wird um so höher liegen, je grösser die Tendenz der Bestandtheile des Salzes ist, Ionen zu bilden, d. h. je grösser die Affinität zum Elektron ist, und zwar sowohl die Ionisirungstendenz des positiven, wie die des negativen Bestandtheiles. Hat einer von beiden Bestandtheilen eine sehr grosse Ionisirungstendenz, so wird er dem anderen diese Tendenz aufzwingen, auch wenn dieser an sich nur geringe Ionisirungstendenz zeigt. Die Salze eines Metalles werden z. B. um so löslicher sein, je grösser die Ionisirungstendenz des Anions ist. Vergl. Jahrb. 5. 22.

Doch kann die Ionisirungstendenz nur von Einfluss auf die Konzentration der Ionen sein, die Löslichkeit des undissociirten Theiles ist nicht direkt abhängig von ihr. Platini-, Auri- und Mercurichlorid sind leicht löslich, die geringe Ionisirungstendenz äussert sich in einem sehr geringen Dissociationsgrad. Doch ist die Dissociirungstendenz eines Salzes nicht nur abhängig von der Ionisirungstendenz der Bestandtheile, denn dieser wirkt die freie

Bildungsenergie des undissociirten Salzes, die ja zunächst überwunden werden muss, ehe die getrennten Bestandtheile elektrische Ladungen aufnehmen können, entgegen. Je mehr aber die Summe der Bildungsenergien der Ionen aus Elektron und neutralem Radikal oder Atom, gemessen durch die Zersetzungsspannungen E_K und E_A, Uebergewicht hat über die freie Bildungsenergie des undissociirten Salzes (E_φ), desto grösser wird die Ionenkonzentration p gemäss der Formel (Jahrb. 5. 22)

$$E_A + E_K - E_\varphi = 2\frac{RT}{n} \ln p$$

sein. Wären die Bildungsenergien aller Elektrolyte gleich gross, so würde die Löslichkeit den Haftintensitäten parallel steigen; wüchsen die Haftintensitäten ebenso schnell in der Reihe der Metalle und Säurereste wie die Bildungsenergien, so müssten alle Elektrolyte gleich löslich sein. Die Regel der mit steigender Haftintensität wachsenden Löslichkeit gilt nur bei nicht allzu leicht löslichen Salzen. Bei sehr leicht löslichen Salzen kehrt sie sich um. Während die Silberhalogene in der Folge Chlor, Brom, Jod an Löslichkeit abnehmen, nehmen die Alkalihalogene in derselben Folge an Löslichkeit zu.

Elektroaffinität und Dissociationsgrad. Der Dissociationsgrad hängt nicht so unmittelbar mit der Ionisirungstendenz zusammen wie die Löslichkeit, und ist deshalb letztere weit wesentlicher für die Charakterisirung der Ionen als jener. Da die Dissociation darin besteht, dass zunächst die Atome getrennt werden, um dann Ladungen aufzunehmen, muss auch der Dissociationsgrad sowohl von der freien Bildungsenergie wie von der Ionisirungstendenz abhängig sein, die sich gegenseitig aufheben können. Wie die Bildungsenergien vom Chlorzink zum Chlornatrium rascher steigen als die Haftintensitäten, und wie deshalb die Ionenlöslichkeit des Chlornatriums kleiner ist als die des Chlorzinks, so ist auch bei der grossen Bildungsenergie des Fluorwasserstoffes ihr Unterschied gegen die Bildungsenergie des Chlorwasserstoffes grösser als der Unterschied der Haftintensitäten. Es wird allerdings mehr Energie gewonnen, wenn Fluoratome, als wenn Chloratome in Ionen übergehen, aber noch grösser ist der Mehraufwand von Energie, um Fluorwasserstoff, als um Chlorwasserstoff in die Atome zu spalten. Es ist deshalb die Ionenlöslichkeit des Fluorwasserstoffes kleiner als die des Chlorwasserstoffes. Da die Löslichkeit der undissociirten Molekeln bei beiden Halogenwasserstoffen etwa dieselbe sein dürfte, ist der Dissociationsgrad des Fluorwasserstoffes sehr viel kleiner als der des Chlorwasserstoffes.

Elektroaffinität und Komplexbildung. Komplexe Verbindungen sind solche, in denen einer der ionogenen Bestandtheile eine Molekularverbindung aus einem einzeln existenzfähigen Ion („Einzelion“) mit einer elektrisch neutralen Molekel („Neutraltheil“) darstellt.

Hierzu gehören auch die sogenannten Doppelsalze, die sich von den komplexen Salzen (nach alter Definition) nur durch den Grad des Zerfalls in Lösung in die beiden Einzelsalze unterscheiden. Als Neutraltheil kann ein Salz, wie z. B. bei den Doppelcyaniden, oder ein undissociirbarer Körper figuriren, wie bei den Ammoniakverbindungen, den Hydraten und den Säuren vom Typus der Kieselwolframsäure. Es werden vorwiegend solche Salze als Neutraltheil vorkommen, deren Komponenten geringe Ionisirungstendenz haben; je geringer sie ist, desto grösser ist die Beständigkeit des Komplexes, denn als Neutraltheil des Komplexes ist die aktive Masse der Salze geringer als. im freien Zustande, so dass ihre Dissociation kleiner werden kann; sie entgehen der Nothwendigkeit, sich der Ionenspaltung zu unterziehen. Die Alkalimetallsalze bilden sehr selten Neutraltheile, häufiger schon die Erdalkalien, besonders das Magnesium. Bei den schwachen dreiwerthigen Ionenbildnern, wie Aluminium- und Chromisalzen, deren Abneigung zur Ionenbildung sich in der starken Hydrolyse zeigt, ist die Neigung zur Komplexbildung sehr ausgeprägt, noch mehr bei den Schwermetallen, wie denn die edelsten Metalle Platin und Gold fast überhaupt keine Einzel-, sondern nur Komplexionen bilden. Zwischen sauren Salzen und komplexen Säuren bildet nur die Ionisation ein unterscheidendes Merkmal; ist das betheiligte Metall stärker als Wasserstoff, so drängt es diesen in den Komplex, z. B.

$$HKSO_4 = \overset{+}{K} + \overset{-}{H}SO_4,$$

ist es schwächer als Wasserstoff, so tritt es selber in den Komplex

$$HAuCl_4 = \overset{+}{H} + Au\overset{-}{Cl}_4.$$

Die Thatsache, dass als Produkt der Elektrolyse komplexer Verbindungen fast nie das komplexe Ion, sondern nur sein Einzelion entladen auftritt, beweist, dass die Elektroaffinität des komplexen Ions grösser ist als die eines Einzelions. Es wird mit anderen Worten die Elektroaffinität des Einzelions durch Hinzutritt des Neutraltheiles verstärkt. Da nämlich der Zerfall des entladenen Komplexes ein von selbst verlaufender Vorgang ist, so ist der Inhalt an freier Energie beim Komplex grösser als beim Einzelion, und dies Plus an freier Energie muss sich bei einer Ausnutzung

in Gestalt von elektrischer Energie als eine gegen das Einzelion erhöhte Zersetzungsspannung äussern.

Die Zersetzungsspannung eines Radikals scheint überhaupt eine sehr einfache Beziehung zu dem Atomvolumen zu haben. Betrachtet man die Lothar Meyer'sche Atomvolumenkurve, so findet man: die starken Ionon, die Alkalimetalle, bilden gleichzeitig die abnorm hohen Maxima der Atomvolumenkurve, und zwar steigt in einer Reihe die Elektroaffinität mit dem Atomvolumen. Lithium ist das schwächste Alkalimetall, ihm folgen Natrium, Kalium, Rubidium Caesium und in derselben Reihenfolge wachsen auch ihre Atomvolumina. Die anderen Metalle der ersten Gruppe, Gold, Silber und Kupfer, haben kleine Atomvolumina und kleine Zersetzungsspannungen. Je kleiner der Raum ist, der einem Atom zur Verfügung steht, desto mehr sträubt es sich gegen die Aufnahme einer Ladung, d. h. desto kleiner ist seine Ionisirungstendenz, und desto lieber giebt es die Ladung wieder ab, d. h. desto kleiner ist seine Zersetzungsspannung. Noch viel schwieriger können mehrere Ladungen auf einem Ionogen untergebracht werden, deshalb nimmt die Elektroaffinität im Allgemeinen mit der Werthigkeitszunahme ab; das dreiwerthige Ferriion ist schwächer als das zweiwerthige Ferroion. Kommt nun ein schwacher Ionenbildner mit einem starken zu einem Salz zusammen, so sieht ersterer sich durch den stärkeren gezwungen, eine Ladung aufzunehmen, und da ihm das nöthige Atomvolum fehlt, vergrössert es das Volum durch Anlagerung eines Neutraltheiles, er wird zum Komplexion. Je schwächer also ein Einzelion ist, desto weitgehender wird es sich durch Addition von Neutraltheilen komplex zu machen suchen, wenn es durch ein starkes entgegengesetztes Ion zur Dissociation gezwungen wird. Einige Beispiele illustriren diesen Satz. In der Reihe Chlor Brom Jod Cyan nimmt die Komplexbildung zu. KCl löst wenig AgCl, KBr mehr AgBr, KJ viel AgJ und KCN äquivalente Menge AgCN. Schwefel und Sauerstoff sind sehr schwache Ionen, deshalb sind Wasser und Schwefelwasserstoff sehr schwach dissociirt; sind die beiden Elemente mit einem starken Kation verbunden, wie in K_2O und K_2S, so suchen sie sich durch Wasseranlagerung zu verstärken und bilden die komplexen Ionen OH und SH der Hydrate. In gleichem Sinne wirkt die Werthigkeit. OH^- und SH^- sind ziemlich stark, HSO_4^- ist stärker als SO_4^{--}, $H_2PO_4^-$ stärker als HPO_4^{--}, stärker als PO_4^{---}. Bi^{+++} ist so schwach, dass es überhaupt keine wasserbeständigen Salze bildet, wohl aber BiO^+, ebenso verhält es sich mit U^{++++++} und UO_2^{++}. Cr^{+++} ist sehr schwach und deshalb additions-

bedürftig; das Chromisulfatchlorid ist z. B. nach der Gleichung

$$CrSO_4Cl = \overset{+}{Cr}SO_4 + \overset{-}{Cl}$$

dissociirt und enthält gemäss seinem Verhalten gegen Chlorbarium nicht das $\overset{=}{SO}_4$ als selbständiges Ion.

Komplexe Kationen sind ebenfalls mehrfach bekannt. Ein solches ist nach Hellwig

$$Ag_3J(NO_3)_2 = \overset{+\,+}{Ag_3J} + 2\overset{-}{NO}_3;$$

ferner bildet Boracit ein komplexes Kation

$$Mg_3B_8O_{15}MgCl_2 = Mg\overset{++}{Mg_3}B_8O_{15} + 2\overset{-}{Cl}.$$

Im Vorhergehenden sind schon mehrfach Komplexe genannt, die nicht aus Ion und Neutraltheil bestehen, sondern aus zwei oder mehr Ionen. Hierher gehören die Anionen der sauren Salze, z. B. $H\overset{-}{S}O_4$ aus $\overset{=}{SO}_4$ und $\overset{+}{H}$, $\overset{++}{UO}_2$ aus $\overset{++++++}{U}$ und $2\overset{=}{O}$, ferner Ionen wie $\overset{+}{BaCl}$ und $K\overset{=}{SO}_4$ und endlich Ionen vom Typus der Fehling'schen Lösung $COO\overset{-}{C}HOCuOHC\overset{-}{C}OO$ etc.

Einfache Neutraltheile werden ebenfalls leicht addirt. Ammoniakverbindungen sind die bekanntesten dieses Typus. Das relativ schwache Wasserstoffion des Wassers bindet NH_3 zum $\overset{+}{NH}_4$-Ion, weil es durch das starke $O\overset{-}{H}$-Ion zur Dissociation gezwungen wird; durch die NH_3-Addition kommt es an Stärke dem Kaliumion gleich. Auch Metalle werden gerne addirt; das schwache zweiwerthige $\overset{++}{Hg}$-Ion addirt ein zweites, und bildet so das viel stärkere zweiwerthige $\overset{++}{Hg\text{-}Hg}$-Ion. Vergl. Ogg Jahrb. **5.** S. 132.

Das Ammoniak wie die Metalle stärken nur schwache Kationen, besonders bildet NH_3 mit Metallen von geringer Elektroaffinität, wie Platinmetallen und Cobalt, beständige Komplexe. Nur an Anionen lagern sich die Säureanhydride an, wie SiO_2, CrO_3, WO_3, MoO_3, B_2O_3 etc., und zwar auch vorzugsweise an schwache Anionen. Die meisten komplexen Säuren entstehen aus sehr schwachen Anionen, z. B. aus dem der Kieselsäure, der Phosphorsäure, der Borsäure. Auch die zusammengesetzten Ionen kann man als komplexe Ionen auffassen, z. B. hat sich das schwache $\overset{=}{S}$-Ion des Schwefelwasserstoffes durch Anlagerung von 4O zu dem starken $\overset{=}{SO}_4$ umgegewandelt. Das Fluor ist so stark, dass es einer Verstärkung nicht fähig ist, und deshalb keine Sauerstoffsäuren bildet, das Chlor vermag es schon, und giebt dadurch die ausserordentlich starken Ionen ClO_3 und ClO_4, doch sind seine Sauerstoffsäuren unbeständiger als die des schwachen Jods. Die schwachen Metalloide B, N, P, As, Sb können selbständig nicht als Anionen auftreten, sondern nur, wenn sie ihre Elektroaffinität durch O- und S-Addition gestärkt haben.

Besonders als Neutraltheil geeignet ist das Wasser, und in der That spricht vieles dafür, dass die Ionen, namentlich von geringer Elektroaffinität, und zwar sowohl Anionen als Kationen, hydratisirt sind. Erstens bilden Salze aus schwachen Ionen viel häufiger feste Hydrate als die starken Ionen, und die Existenz fester Hydrate deutet jedenfalls auf eine Hydratation auch im Ionenzustand. Ferner sprechen eine Reihe von elektrischen Wanderungsgeschwindigkeiten für das Vorhandensein von Ionenhydraten, indem vielfach Ionen von kleinerem Atomgewicht langsamer als solche mit grösserer Masse wandern, wie z. B. die Wanderungsgeschwindigkeit vom Li zum Na zum K steigt. Demnach müsste Li stärker als Na, und dieses stärker als K hydratisirt sein, und diese Annahme steht in vollem Einklang mit ihrer Elektroaffinität, welche vom Li zum Na zum K wächst. Ganz analog ist die gleiche Wanderungsgeschwindigkeit der Halogenionen gegenüber der verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeit der Halogenmolekeln von Euler gedeutet worden. Da die Existenz fester Hydrate zwar Ionenhydratation anzeigt, nicht aber die Nichtexistenz derselben Ionenhydrate ausschliesst, so ist es noch nicht möglich, über die Ionenhydratation quantitative Angaben zu machen; aus den wenigen vorliegenden Krystallwasser-Tensionsbestimmungen geht aber hervor, dass in vergleichbaren Hydraten verschiedener Einzelionen die Festigkeit der Wasserbindung mit steigender Elektroaffinität abnimmt, wie in den Chloriden vom Ca zum Sr und Ba, und in den Sulfaten vom Cu zum Zn; im gleichen Sinne spricht, dass unter den Chloriden das stark elektroaffine K kein, das schwächere Na ein unbeständiges und das noch schwächere Li ein beständiges Hydrat bildet.

Betrachtet man die elektrischen Eigenschaften vom Standpunkt des periodischen Systems, so sieht man in den Horizontalreihen eine stark abnehmende Affinität zur positiven Ladung und demgemäss zunehmende Affinität zur negativen, z. B. Li, Be, Bo, C, N, O, F. Kohlenstoff, als in der Mitte stehend, ist für beide Ladungen unempfänglich, daher die Abneigung gegen Ionenbildung. Zugleich nimmt die Affinität zum positiven Elektron in den Vertikalreihen nach unten zu, wie man am deutlichsten in den beiden Endreihen sieht. So kommt es, dass die Neutralitätsgrenze, die bei der ersten Horizontalreihe in der Mitte liegt (bei C), sich immer weiter nach rechts verschiebt. In den Nebenreihen Cu, Ag, Au und Zn, Cd, Hg zeigt sich jedoch umgekehrt eine deutliche Abnahme der Positivität mit steigendem Atomgewicht. Im Allgemeinen sind die negativen Ionen weniger stark als die positiven; die starken Kationen

bilden mit allen Anionen dissociirte und leicht lösliche Salze, die Anionen, selbst die stärksten, nicht mit den schwächeren Kationen. Vielleicht liegt der Grund in einer geringeren Atomaffinität der Kationen, die ja auch meist nur einatomige Moleküle bilden, während bei den mehratomigen Anionenmolekülen der Ladungsaufnahme eine Energie erfordernde Molekültrennung vorhergehen muss.

Das Kapitel dieser Arbeit, welches die komplexen Salze behandelt, ist auch Gegenstand eines Vortrages von R. Abegg[1] gewesen, an welchen sich eine von Ostwald, Hittorf, Nernst, Bredig, Förster und Bodländer geführte Debatte anschloss.

In einer Arbeit Ueber die Beziehungen der allgemeinen Eigenschaften der Elemente zu deren Atomgewichten[2] hat W. Sander die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in den Normallösungen ihrer Salze als Funktion der Atomgewichte in eine Kurventafel eingetragen und erhält Kurven, die den bekannten Kurven für spezifische Gewichte ziemlich ähnlich verlaufen, nur dass die Maxima zwischen den Halogenen und Alkalimetallen alle fast in gleicher Höhe liegen; woher die benutzten Zahlen stammen, ist nicht angegeben. Noch etwas gewagter wegen der noch geringeren Anzahl der Punkte, nach denen sie gezogen sind, sind die Kurven, die die Abhängigkeit der Einzelspannungen der Metalle gegen die Normallösungen ihrer Salze vom Atomgewicht darstellen sollen. Der erhaltene Linienzug entwickelt sich zwar periodisch, doch sind die Wellen zu Schleifen ausgebildet. Die Kurven, welche die Maxima und Minima verbinden, scheinen Hyperbeln zu sein.

Ueber Säure- und Alkali-Stabilität stereoisomerer Oxime hat R. Abegg[3] eine für die elektrochemische Systematik interessante Notiz veröffentlicht. Aus den Dissociationskonstanten organischer Verbindungen, die man als ein Maass der Aufnahmefähigkeit eines Radikals für eine elektrische Ladung auffassen muss, kann man eine Art Spannungsreihe der Radikale aufstellen:

$$-COOH \text{ und } Cl; \text{ arom. Reste, z. B. } C_6H_5; \; H; \; \text{aliphat. Reste, z. B. } CH_3 +,$$

die sich z. B. folgendermaassen belegen lässt (K Affinitätskonstante):

$COOHCH_2COOH$ (Malonsäure) $K = 0{,}158$,
$C_6H_5CH_2$ $COOH$ (α-Toluylsäure) $= 0{,}00556$,
HCH_2 $COOH$ (Essigsäure) $= 0{,}00180$,
CH_3CH_2 $COOH$ (Propionsäure) $= 0{,}00134$.

1) Zeitschr. f. Elektroch. 6. 92—94.
2) Elektrochem. Zeitschr. 6. 133—137.
3) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 32. 291—297.

Die Bedeutung dieser Spannungsreihe ist, dass, wenn ein mehr nach + stehendes Radikal für ein mehr nach — stehendes eintritt, es dem ganzen Ion eine grössere Aufnahmefähigkeit für positive Ladung aufzwingt, und vice versa. So z. B. verleiht der Phenylrest dem Phenol einen schwachen Säurecharakter, ein ähnlicher Einfluss des Methylrestes (bei Alkohol) ist nicht vorhanden. Ueberträgt man nun diese Unterschiede bei stereoisomeren Stoffen auch auf die Radikale, die nicht direkt mit einer Ladung behaftet sind, und zieht den Satz zu Hülfe, dass die Verbindungen am stabilsten sind, in denen die gleichen Ladungen oder vielmehr Aufnahmefähigkeiten für Ladungen am weitesten von einander entfernt sind, die entgegengesetzten sich also am nächsten liegen, so kann man gewisse Schlüsse auf die Stabilität von Ionen ziehen. Z. B. wird von den vier Isomeren

I. $(+)\,R_1 - \underset{\underset{NH(\overset{+}{O}H)}{\|}}{C} - R_2\,(-)$ II. $(+)\,R_1 - \underset{\underset{(\overset{+}{O}H)HN}{\|}}{C} - R_2\,(-)$

in saurer Lösung,

III. $(+)\,R_1 - \underset{\underset{N\bar{O}}{\|}}{C} - R_2\,(-)$ IV. $(+)\,R - \underset{\underset{\bar{O}N}{\|}}{C} - R_2\,(-)$

in alkalischer Lösung,

in saurer Lösung I, in alkalischer IV am stabilsten sein. Zur Erklärung sei daran erinnert, dass solche Oxime sowohl als Säuren, wie als Basen fungiren können, ersteres natürlich in alkalischer, letzteres in saurer Lösung, wo das Oxim dann als Anion, resp. Kation auftritt, im letzten Falle unter Aufnahme eines Wassermoleküls; dass ferner die eigentlichen Ladungen örtlich da anzunehmen sind, wo die Ionenspaltung stattgefunden hat. Die eingeklammerten (+) und (—)-Zeichen bedeuten in Bezug aufeinander relative Aufnahmefähigkeiten. Einige Beispiele sind:

$(+)\,C_6H_5 - \underset{\underset{NH(\overset{+}{O}H)}{\|}}{C} - COOH\,(-)$ Säurestabil. $(+)\,C_6H_5 - \underset{\underset{\bar{O}-N}{\|}}{C} - COOH\,(-)$ Alkalistabil.

$(-)\,C_6H_5 - \underset{\underset{(\overset{+}{H}O)HN}{\|}}{C} - H\,(+)$ Säurestabil. $(-)\,C_6H_5 - \underset{\underset{N-\bar{O}}{\|}}{C} - H\,(+)$ Alkalistabil.

Am grössten ist die Stabilitätsverschiedenheit natürlich da, wo überhaupt nur ein Isomeres existenzfähig ist; z. B. ist die Formel

$$(-)\ R_{(arom.)} - \overset{\displaystyle \overset{\|}{}}{C} - R_{(aliphat.)}\ (+)$$

$$\overset{+}{(HO)}HN$$

für die Ketoxime allgemein angenommen. Nicht unerwähnt darf bleiben, dass konstitutive Einflüsse die eindeutige Bestimmung der obigen elektrischen Spannungsreihe unsicher machen können; doch gewährt das relative Verhältniss der Radikale zu einander einen nützlichen Anhalt zur Beurtheilung der Stabilität.

Hierher gehören zwei Arbeiten von G. Bredig[1]: Ueber Wärmeleitung und Ionenbewegung, die bisher versehentlich nicht referirt, jedoch von solchem Interesse sind, dass ihre Besprechung nachgeholt werden muss.

1. Verfasser vergleicht die Regelmässigkeiten, die Höfker bei den Wärmeleitungsphänomenen in den Dämpfen von Aminbasen gefunden hat, mit den vom Verfasser für den Transport der Elektrizität in wässeriger Lösung durch die Kationen derselben Aminbasen konstatirten. Die betreffenden Sätze sind: Höfker: „Die mittlere Weglänge in Dämpfen metamerer Aminbasen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur ist von der Lagerung der Atome abhängig.“ Bredig: „Die Kationenbeweglichkeit metamerer Aminbasen bei gleicher Temperatur ist von der Lagerung der Atome abhängig.“ Ferner: Höfker: „Die mittlere Weglänge metamerer Aminbasen ist um so grösser, je mehr Alkyle mit dem Stickstoff verbunden sind. Eine tertiäre Base hat eine grössere Weglänge als die entsprechende sekundäre Base, diese eine grössere als die entsprechende primäre Base.“ Bredig: „Die Kationenbeweglichkeit metamerer Aminbasen ist um so grösser, je mehr Alkyle mit dem Stickstoff verbunden sind. Eine tertiäre Base hat also eine grössere Kationenbeweglichkeit als die entsprechende sekundäre Base, diese eine grössere als die entsprechende primäre Base.“ Ist a die Kationenbeweglichkeit, L die mittlere Weglänge, so findet sich:

	a	L
Aethylamin	46,8	46,9
Dimethylamin	50,1	49,4
Propylamin	40,1	36,8
Trimethylamin	47,0	40,0
Butylamin	36,4	32,8
Diäthylamin	36,1	33,1
Dipropylamin	30,6	24,0
Triäthylamin	32,6	25,0

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **19**. 228—232 (1896) u. **23**. 545—546 (1897).

Butylamin und Diäthylamin haben zugleich nahe gleiche Wärmeleitung und nahe gleiche Beweglichkeit. — Höfker: „Bei primären Basen nimmt mit zunehmender Grösse des Alkyls die mittlere Weglänge ab, und zwar um so weniger, je grösser das Alkyl ist. Dasselbe findet bei den sekundären Basen statt." Bredig: „Bei primären Basen nimmt mit zunehmender Grösse des Alkyls die Kationenbeweglichkeit ab, und zwar um so weniger, je grösser das Alkyl ist. Dasselbe findet bei den sekundären Basen statt." Eine Tabelle derselben Basen, wie oben, zeigt die Richtigkeit dieser Sätze.

Die Wärmeleitungskonstante des Dampfes (k) lässt sich aus der Kationenbeweglichkeit a nach der Gleichung

$$k = 23{,}4 + 0{,}747\,a$$

mit einem mittleren Fehler von 2 bis 3 % berechnen; die Beobachtungsunsicherheiten liegen diesem Werth sehr nahe. Natürlich kann man ohne Weiteres die Wärmeleitung der gelösten Aminbasen nicht mit derjenigen der Dämpfe und mit der elektrischen Leitung der Lösungen vergleichen, denn erstere wird zum grossen Theil durch das Lösungsmittel, letztere beiden dagegen ganz, resp. zum grössten Theil durch die Moleküle der Basen bewirkt. — In ähnlicher Weise wird sich der Diffusionskoëffizient, wie mit der Leitfähigkeit, so auch mit der Wärmeleitung in Dampfform in Beziehung bringen lassen.

2. In der zweiten Notiz vergleicht Verfasser das Wärmeleitungsvermögen k einer Lösung mit der elektrischen Leitfähigkeit. Nach Jäger ist:

$$k = k'(1 - ap)$$

(k ist das Wärmeleitungsvermögen der Lösung, k' das des Wassers, p der Prozentgehalt und a eine für das Salz spezifische Konstante). Bezieht man die Konzentration auf Aequivalente, so ergiebt sich aus den Daten Jäger's der Satz: Die äquivalente Wärmeleitung eines Salzes ν ist eine additive Eigenschaft, wie die äquivalente elektrische Leitfähigkeit, z. B.:

	ν für		Differenz
	Chlorid	Nitrat	$NO_3 - Cl$
K	44,7	66,0	21,3
Na	43,0	64,0	21,0
Sr	62,2	83,1	20,9

Ferner haben die Salze $CuSO_4$ und $ZnSO_4$ annähernd gleiche Aequivalentgewichte, Ueberführungszahlen n, Reibungskonstanten a und gleiche Wärmeleitung ν:

	ν	n	a
$ZnSO_4$ . .	58,4	0,76	1,349
$CuSO_4$ . .	58,0	0,73	1,355

Zum Schluss weist Verfasser auf die Analogie zwischen den Ueberführungserscheinungen bei elektrischen Potentialgefällen und dem Soret'schen Prinzip der Konzentrationsverschiebung bei Temperaturgefällen hin (thermische Ueberführungszahl).

R. Mewes setzt seine Arbeiten: Beiträge zur chemischen, insbesondere elektrochemischen Theorie[1] fort. Die vorliegende Veröffentlichung[2] ist rein chemischen Inhalts; Verfasser geht von dem Grundsatze aus, dass die durch die Raumverminderung bei chemischen Reaktionen entbundenen Wärmemengen durch die als Maass des Absorptions- und Emissionsvermögens dienende brechende Kraft $n^2 - 1$ gekennzeichnet sind, und gelangt zu dem Satze: „Das Absorptionsäquivalent einer chemischen Verbindung ist gleich der Summe der Absorptionsäquivalente der darin enthaltenen Elemente oder Radikale. Diese Aequivalente sind gleichzeitig die Wärmetönungen der Einzelelemente und der Verbindungen."

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass G. Platner, der durch seine Schrift: „Ueber das Geschlechtsleben der Schnecken" bekannt ist, seinen Siegeszug und denjenigen der allgemeinen und vollständigen hydrolytischen Dissociation aller Salze, Säuren und Basen durch die gesammte theoretische Chemie und Elektrochemie fortsetzt. Die in diesem Jahre erschienenen Arbeiten lauten: Neutralisation, Lösung und Elektrolyse,[3] Die hydrolytische Dissociation und die Thermochemie[4] („die ganze Thermochemie ist überhaupt ein einziger grosser Beweis für die hydrolytische Dissociation"!), Die Mechanik der Atome.[5] Die Arbeiten sind denjenigen vom vorigen Jahre durchaus gleichwerthig. Vergl. Jahrb. **5.** 18.

Osmotische Theorie. — F. Barmwater führt das Wesen des osmotischen Druckes[6] auf eine Anziehung zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel zurück, so dass der osmotische Druck ein Maass dieser Anziehung wird. Die Annahme einer freien Bewegung der gelösten Moleküle im Lösungsmittel, wie sie der

1) Elektrochem. Zeitschr. **4.** 8 u. 167 (1897).
2) ib. **5.** 217—223.
3) ib. **5.** 199—205.
4) ib. **5.** 229—232 u. 247.
5) ib. **6.** 179—184.
6) Zeitschr. f. physik. Chemie **28.** 115—144.

kinetischen Anschauungsweise für die Gase zu Grunde liegt, hält Verfasser nicht für nöthig. Jede Flüssigkeit hat eine für sie charakteristische Beweglichkeit, durch das Lösen von fremden Substanzen entsteht eine neue Flüssigkeit mit anderer Beweglichkeit. Auf Grund dieser Anschauung entwickelt Verfasser eine neue Zustandsgleichung, in der statt des a in dem Glied a/v^2 spezifische Anziehungskonstanten für die Anziehungen zwischen den Molekülen des Lösungsmittels, zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes und zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff eingeführt werden. Die nach den Gefrierpunktsmessungen von Abegg berechneten osmotischen Drucke stimmen gut mit den nach Verfassers Theorie berechneten überein. Für verdünnte Lösungen wird eine Formel für den Dissociationsgrad x in seiner Abhängigkeit vom Volumen v abgeleitet:

$$(1-x)\,k = \sqrt[3]{\frac{x}{v}};$$

konzentrirte Lösungen zeigen jedoch Abweichungen. Dass starke Elektrolyte mit dem Verdünnungsgesetz Ostwald's, das aus obiger Gleichung abgeleitet werden kann, nicht übereinstimmen, wohl aber die schwachen Elektrolyte, wird darauf zurückgeführt, dass die schwachen Elektrolyte als Doppelmoleküle in Lösung sind, die sich bei Verdünnung zunächst in einfache spalten, und dass diese Einzelmoleküle eine theilweise oder bei noch stärkerer Verdünnung völlige elektrolytische Dissociation erleiden. Durch erstere, nichtelektrolytische Dissociation wird aber nicht die fortschreitende Bewegung der Moleküle beeinflusst, sondern nur die rotirende, sie kann also keinen Einfluss auf den osmotischen Druck haben, wohingegen durch die zweite, die elektrolytische Dissociation, die Ionen getrennt werden, also nicht mehr um einander rotiren können, und so eine Vermehrung der fortschreitenden Bewegung, also auch des osmotischen Druckes bewirken.

Eine kurze Polemik zwischen A. A. Noyes[1] und C. Dieterici[2] über die Beziehung zwischen osmotischem Druck und osmotischer Arbeit behandelt die Beziehung zwischen osmotischem Druck, Dampfdruck und osmotischer Arbeit. Von Noyes und Abbot[3] wurde durch Betrachtung der Gleichgewichtsbedingung einer osmotischen Säule eine Beziehung zwischen osmotischem Druck und Dampfdruck abgeleitet, und durch Vergleich derselben mit der

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **28**. 220—224.

2) ib. **29**. 139—146.

3) ib. **23**. 60 (1898).

Beziehung zwischen Dampfdruck und osmotischer Arbeit, welch letztere durch thermodynamische Betrachtungen erhalten wurde, die Beziehung zwischen osmotischem Druck und der thermodynamisch berechneten osmotischen Arbeit, oder mit anderen Worten der Volumfaktor ΔV der osmotischen Arbeit erhalten, der die Volumänderung darstellt, die beim Zusatz von V_0 des Lösungsmittels zu der betreffenden Lösung unter konstant bleibender Konzentration stattfindet:

$$\Delta V = V_0 \frac{1}{1 + \frac{Pk}{2}}.$$

P ist der osmotische Druck, k der Kompressionskoëffizient des Lösungsmittels. Diese theoretische Volumänderung lässt sich ohne grössere Fehler experimentell nicht ermitteln, wie von verschiedenen Forschern irrthümlich angenommen ist.

Noyes leitet nun in der vorliegenden Arbeit die Beziehung zwischen Dampfdruck und osmotischem Druck mit Hilfe eines Kreisprozesses ab, der darin besteht, dass man durch einen Kolben aus halbdurchlässigem Material eine gewisse Menge des Lösungsmittels aus der Lösung herauspresst, dasselbe in Dampf verwandelt, den man sich ausdehnen lässt, bis sein Druck dem Dampfdruck der Lösung gleich wird, ihn bei gleichem Druck verdichtet und der Lösung wieder zumischt. Damit der Prozess reversibel ist, muss das Herauspressen ohne Konzentrationsänderung geschehen. Bei diesem Prozess ist die osmotische Arbeit dem Produkt aus Druck und der unter konstant bleibender Konzentration stattfindenden Volumänderung proportional, doch kann letztere nicht experimentell bestimmt werden, denn es treten zwei Erscheinungen dabei ein: erstens wird das Lösungsmittel unter den herrschenden Druck der Lösung gebracht, zweitens wird der Druck der Lösung durch die Verdünnung vermindert, wodurch eine Volumänderung der Lösung hervorgerufen wird. Nur die erste dieser Aenderungen kommt bei Kreisprozessen vor, bei denen konstante Konzentrationen vorausgesetzt sind, die zweite kann aber nicht bei thatsächlichen Verdünnungsversuchen eliminirt werden. Verfasser schlägt deshalb vor, solche Kreisprozesse immer so zu denken, dass die Entziehung und die Zurückführung des Lösungsmittels gleichzeitig geschieht. — Mit obiger Formel stimmen Dieterici's Messungen[1] an Schwefelsäure bei grossen Konzentrationen nicht überein. Bei mässigen Konzentrationen ist die Volumänderung so klein, dass Druck und Arbeit wesentlich als

1) Wied. Ann. **50**. 69 (1893).

proportional angesehen werden können; bei grösseren Konzentrationen ist jedoch der Einfluss der Kompressibilität zu berücksichtigen.

C. Dieterici erwidert darauf, dass der Zusatz von Noyes „bei gleichbleibender Konzentration“ überflüssig ist. Der Irrthum von Noyes sei darauf zurückzuführen, dass er unrichtiger Weise die Anwendbarkeit der Infinitesimalrechnung auf derartige Vorgänge bestreitet. Hauptsächlich sei aber der Gedankengang von Noyes deswegen unrichtig, weil die Anordnung zur Berechnung des osmotischen Druckes unrealisirbar sei. Der Einwand von Noyes, dass in den Ableitungen Dieterici's der die osmotische Arbeit leistende Druck während der Ausdehnung als konstant angesehen wird, während er doch thatsächlich kleiner wird, beeinflusst die Richtigkeit dieser Ableitungen nicht, da man die Druckabnahme doch beliebig klein machen kann.

Eine Arbeit von K. Schreber[1], Experimentalbeitrag zur Theorie des osmotischen Druckes, liefert die experimentelle Prüfung eines Konsequenzschlusses, den man ziehen muss, wenn man die kinetische Betrachtungsweise, die mit Recht auf die Gase angewendet wird, auch auf die in Lösung befindlichen Moleküle und Ionen anwendet. Bei den Gasen muss man zwischen dem von der ungeordneten Bewegung der Moleküle herrührenden Druck, dem Gasdruck, und einem andern Druck, dem Winddruck, unterscheiden. Zerlegt man die Geschwindigkeit der Gasmoleküle in drei Komponenten, so müssen die Mittelwerthe der Quadrate dieser Komponenten für eine grosse Anzahl von Molekülen unter einander und dem dritten Theil des Quadrats der Geschwindigkeit gleich sein:

$$\xi^2 = \eta^2 = \varkappa^2 = \frac{1}{3} c^2.$$

Uebt das Gas nun noch einen Winddruck aus, z. B. veranlasst durch ein Druckgefälle, so sind die Komponenten verschieden, doch kann man das Koordinatensystem so verschieben, dass deren zwei gleich, die dritte aber grösser ist; in der Richtung dieser findet der Winddruck statt. In Lösung werden die Mittelwerthe der Komponenten der Geschwindigkeiten, sowohl der Moleküle wie der Ionen, gleich sein, so lange keine Potentialdifferenz in der Lösung vorhanden ist. Bei Anwesenheit einer solchen, d. h. bei der Elektrolyse, wandern die Ionen, und es müssen „Ionenwinde“ auftreten. Schaltet man nun eine halbdurchlässige Membran ein, die für die Kationen undurchlässig ist, für die Anionen aber durchlässig, so muss auf der

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 28. 79—96.

Seite der Membran, auf welche zu die Kationen wandern, ein Druck, der Ionenwinddruck, auftreten. Verfasser leitet zwei Gleichungen ab, eine streng richtige und eine einfache nur angenäherte, die aber beide aussagen, dass der Winddruck dem Potentialgefälle und der Stromstärke proportional sein muss. Ferrocyanzink- und Ferrocyankupfermembranen, in eine Thonzelle eingelagert, sind für die Kationen $\overset{++}{Cu}$ und $\overset{++}{Zn}$, sowie für das Anion $\overset{--}{SO_4}$ undurchlässig, für $\overset{+}{K}$ und $\overset{-}{NO_3}$ aber durchlässig. Es muss also bei der Elektrolyse der Nitrate von Zink und Kupfer ein vermehrter Druck auf der Anodenseite, für Kaliumsulfat auf der Kathodenseite auftreten, für Kupfersulfat werden sich die Ionenwinddrucke vermuthlich aufheben. Eine Membranthonzelle wurde in ein Gläschen gekittet und durch hydrostatischen Gegendruck die Verschiebung eines Meniskus in einer mit dem Anoden- bezw. dem Kathodenraum in Verbindung stehenden Kapillare kompensirt. Die Messung des hydrostatischen Gegendruckes ergab die Grösse des Ionenwinddruckes. Thatsächlich fand Verfasser qualitativ die Forderung der Theorie bestätigt, dass bei der Elektrolyse des Kupfer- und Zinknitrates im Anodenraum, bei derjenigen des Kaliumsulfats im Kathodenraum ein erhöhter Druck auftrat, bei Kupfersulfat jedoch kein messbarer Druck. Auch waren die Drucke, wie die Formeln fordern, proportional der Spannung und der Stromstärke. Jedoch zeigte sich, dass bei Anwendung verschiedener Zellen die Druckgrössen ausserordentlich variirten; daraus zieht Verfasser den Schluss: „Da die kinetische Hypothese eine solche Abhängigkeit der Aenderung des osmotischen Druckes mit dem elektrischen Strom von der zu den Versuchen benutzten Zelle absolut nicht zu erklären vermag, so musste ich zu der Ueberzeugung gelangen, dass diese Hypothese sicherlich nicht auf die Lösungen übertragen werden darf“. Eine Ueberschlagsberechnung der Grössenordnung des Druckes giebt einen etwa 100000 mal kleinern Druck an, als thatsächlich beobachtet wurde, so dass eine Prüfung auf experimentellem Wege überhaupt ausgeschlossen zu sein scheint. Ohne Partei nehmen zu wollen möchte Referent bemerken, dass es nicht richtig ist, aus einigen misslungenen Versuchen solche weitgehende Folgerung zu ziehen, zumal in diesem Falle, wo die chemischen Vorgänge an der für die Ionen, welche nicht hindurchwandern können, als Mittelleiter dienenden Membran noch völlig unbekannt sind.

Diffusionstheorie. — In seiner bekannten Arbeit „Zur Kinetik der in Lösung befindlichen Körper“ weist Nernst darauf hin, dass eine völlige Durchführung der Berechnung der Hydrodiffusion von

Elektrolyten erst durch die Kenntniss der Abhängigkeit des Dissociationsgrades von der Konzentration möglich wird.

E. Bose führt nun die Rechnung in einer Arbeit: Beitrag zur Diffusionstheorie[1] für zweiionige Elektrolyte mit bekannter Dissociationskonstante durch. Nennt man die Konzentration des undissociirten Theiles c_u, des dissociirten Theiles c_d und die Gesammtkonzentration $c = c_u + c_d$, dann folgt der Theil c_u dem Fick'schen Gesetz

$$dS_u = D_u \cdot q \cdot \frac{dc_u}{dx} \cdot dz,$$

der Theil c_d der Nernst'schen Diffusionsformel

$$dS_d = \frac{2V \cdot U}{U+V} \cdot RT \cdot q \cdot \frac{dc_d}{dx} \cdot dz;$$

die gesammte Diffusion ist

$$dS_u + dS_d = dS.$$

Nun wandern beide Theile aber nicht unabhängig von einander, sondern es muss überall der Gleichung

$$Kc_u = c_d^2$$

Genüge geschehen. Verfasser gelangt auf im Auszug nicht wiederzugebendem Wege zu der Gleichung

$$S = RT \cdot \frac{q}{l} \cdot z \left[W(c_2 - c_1) + \left(\frac{2U \cdot V}{U+V} - W \right) \cdot f(K, c) \right].$$

In dieser Gleichung ist q der Querschnitt, l die Länge des Diffusionscylinders, z die Zeit, c_2 und c_1 die Konzentrationen an den Enden des Diffusionscylinders. U und V sind die Beweglichkeiten von Anion und Kation, $W = D_u / RT$, worin D_u die Diffusionskonstante des undissociirten Salzes bedeutet. $f(K, c)$ ist eine Funktion der Dissociationskonstanten und der Konzentration c_2 und ist

$$f(K, c) = \sqrt{\frac{K_2}{4} + Kc_2} - \sqrt{\frac{K_2}{4}} = Kc_2.$$

Wird $K = 0$, ist also das Salz undissociirt, so erhalten wir das Fick'sche Gesetz

$$S_{K=0} = D_{(=W \cdot R \cdot T)} \cdot q \cdot \frac{c}{l} \cdot z.$$

Für $K = \infty$, d. h. für völlig dissociirte Salze, erhält man jedoch nicht die Nernst'sche Formel, weil für völlig dissociirte Salze die zu Grunde gelegte Formel $K \cdot c_u = c_d^2$ nicht mehr gilt.

O. Wiedeburg (Zur Diffusionstheorie)[2] hält diese Ableitung Bose's nicht für vollkommen streng, da dieser die Geschwindigkeiten

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **29**. 658—660.

2) ib. **30**. 586—592.

der Ionen und des undissociirten Salzes, U, V und W sowohl, als die Differentialquotienten des osmotischen Druckes nach der zugehörigen Konzentration stillschweigend als konstant und unabhängig von der Konzentration vorausgesetzt hat. Nimmt man an, dass das Diffusionsvermögen eine lineare Funktion der Konzentration ist,

$$D = D_0 (1 + \gamma c),$$

so kann man aus Versuchen die Konstanten

$$D_0 = RT \cdot \frac{2UV}{U+V}$$

und

$$\gamma = \frac{2}{K} \cdot \left(W \cdot \frac{U+V}{2UV} - 1 \right)$$

berechnen. Es liegen jedoch bisher sehr wenig Messungen vor, an denen eine solche Rechnung durchzuführen ist. Für Natriumchlorid lässt sich $\gamma = 2{,}1\ \mathrm{gr}^{-1}\ \mathrm{cm}^3$ und $W = 54 \times 10^{-7}$ berechnen. Es wäre wünschenswerth, für andere Substanzen die Abhängigkeit des Diffusionskoëffizienten von der Konzentration zu messen.

Ueber die Beeinflussung der Diffussionsgeschwindigkeit von Elektrolyten durch gleichionige Zusätze stellten R. Abegg und E. Bose[1] Berechnungen an.

Nach der Nernst'schen Theorie der Konzentrationsketten verschwindet die Potentialdifferenz zwischen zwei Lösungen verschiedener Konzentration eines Elektrolyten, wenn ein anderer Elektrolyt mit einem auch im ersten Fall vorhandenen Ion in überall gleicher, der Konzentration der Elektrolyte der Konzentrationskette überlegener Konzentration hinzugesetzt wird; es wandern so die Ionen des verschieden konzentrirten Elektrolyten mit ihrer normalen (der elektrischen Wanderungsgeschwindigkeit proportionalen) Beweglichkeit, ohne dass das beweglichere Ion durch das langsamere gehemmt wird.

Diese Folgerung ist für unendlich grossen gleichionigen Zusatz einleuchtend richtig; denn wenn z. B. in unendlich konzentrirter KCl-Lösung eine sehr kleine Menge HCl diffundirt, so genügt eine unendlich geringe Verschiebung der vielen $\overline{\mathrm{Cl}}$-Ionen in Richtung des Diffussionsgefälles, um den beweglicheren, also schneller diffundirenden $\overset{+}{\mathrm{H}}$-Ionen die äquivalente Quantität $\overline{\mathrm{Cl}}$ nachzufördern, soweit dies durch die osmotischen Kräfte nicht schon von selbst geschieht. Die Diffusion des HCl in überschüssigen $\overline{\mathrm{Cl}}$-Ionen erfolgt also nahezu oder völlig entsprechend der Beweglichkeit des $\overset{+}{\mathrm{H}}$-Ions.

1) Physikal. Zeitschr. 1. 1—2.

Ganz analog wirkt ein Ueberschuss einer Säure auf geringe Mengen einer anderen diffundirenden Säure: Sind sehr viele $\overset{+}{H}$-Ionen vorhanden, so wird eine unendlich kleine, auf die Vorwärtsbewegung dieser $\overset{+}{H}$-Ionen hemmend wirkende Potentialdifferenz die Aequivalenz derselben mit den langsameren Anionen der Säure aufrecht erhalten können, und somit die Bewegung der Anionen entsprechend wenig über ihre natürliche Beweglichkeit beschleunigt werden.

Dass Säuren in ihren Salzlösungen beschleunigt diffundiren, lässt sich leicht folgendermaassen zeigen. Schichtet man Salzsäure einmal unter eine Schicht phenolphtaleïnhaltiges, durch eine Spur Alkali geröthetes Wasser, das andere Mal unter gleich behandelte Kochsalzlösung in langen Röhren, so sieht man bald, dass die Grenzschicht der rothen Lösung in letzterem viel schneller nach oben wandert, dem schnelleren Fortschreiten der Wasserstoffionen entsprechend. Dass umgekehrt Säurezusatz auf die Diffusion einer anderen Säure hemmend wirkt, zeigt sich durch folgenden Versuch:

Man schichtet verdünnte Chromsäure, $H_2Cr_2O_7$, 1. unter Wasser, 2. mit H_2SO_4 versetzt unter wässerige starke Schwefelsäure; das Fortschreiten der gelben Farbe zeigt die Bewegung der $\overline{Cr_2O_7}$-Ionen an, und zwar ist es in reinem Wasser sehr erheblich schneller als in der Säure. Ganz analog und in gleicher Weise zu erklären ist eine erhebliche Diffusionsbeschleunigung, die Basen, z. B. KOH, durch ihre Salze, z. B. KCl gegenüber reinem Wasser erfahren, was sich ebenfalls mit Hilfe eines Indikators leicht experimentell bestätigen lässt. In unendlich konzentrirten Lösungen ihrer Neutralsalze müssen einerseits alle Säuren, andererseits alle Basen ceteris paribus mit derselben Geschwindigkeit diffundiren. Die vergrösserte Geschwindigkeit dieser Säure- resp. Alkalidiffusion hat Bein[1] gelegentlich seiner Ueberführungsversuche bei der Elektrolyse von Alkalisalzen zwischen unangreifbaren Elektroden bereits wahrgenommen.

In einer anderen Arbeit[2] über denselben Gegenstand (Der Einfluss gleichioniger Zusätze auf die elektromotorische Kraft von Konzentrationsketten und auf die Diffusionsgeschwindigkeit; Neutrale Salzwirkungen) stellen Verfasser Gleichungen über diesen Einfluss auf, deren Resultat folgendes ist: Das Diffusionssystem enthalte an einem bestimmten Punkte des Diffusionsgefälles den diffundirenden Elektrolyten in der (variablen) Konzentration c, den gleichionigen, gleichmässig vertheilten Zusatz

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**. 3 (1898).

2) Jahresb. d. schles. Ges. f. ratnl. Kultur; Zeitschr. f. physik. Chem. **30**. 545—555.

in der Konzentration γ, und es sei die Beweglichkeit v die des gemeinsamen Ions, u diejenige des anderen Ions im Diffusionskörper, u' diejenige des anderen Ions im Zusatz, so ist das Verhältniss der diffundirenden Ionenmengen S_γ zu S_0 von den Beweglichkeiten u und u' mit und ohne Zusatz (γ resp. 0) abhängig gemäss der Gleichung

$$S_\gamma : S_0 = \frac{2v + (u'+v)\gamma/c}{u+v+(u'+v)\gamma/c} : \frac{2v}{u+v},$$

was $S_\gamma : S_0 = 1$ für $\gamma = 0$, für $\gamma = \infty$ dagegen $S_\gamma : S_0 = \frac{u+v}{2v}$ ergiebt.

Physiologisches. — Die physiologische Wirkung des elektrischen Stromes auf den Menschen ist eine für die ausübende Medizin wie für die wissenschaftliche Physiologie gleich interessante Erscheinung und die Erklärung des Zustandekommens der Wirkung eine Frage von grosser Wichtigkeit. Von Nernst wurde eine Theorie angedeutet, die Nervenerregung durch den Strom auf Grund der Ionenbeweglichkeit zu erklären. Mit dieser Theorie beschäftigen sich zwei zusammengehörige Arbeiten von W. Nernst und R. v. Zeynek. Letzterer (Ueber die Erregbarkeit sensibler Nervenendigungen durch Wechselströme[1]) stellte sich die Aufgabe, die minimale Stromstärke zu finden, bei welcher Sinusströme verschiedener Frequenz noch wahrgenommen wérden. Für motorische Nerven ist die Frage bereits von v. Kries[2] bearbeitet worden; über die Wirkung von Sinusströmen auf periphere Nervenenden stellte d'Arsonval den Satz auf, dass mit Zunahme der Wechselzahl auch eine grössere Stromstärke zur Erregung nöthig sei. Die Versuchsanordnung v. Zeynek's bestand einfach darin, dass zwei benachbarte Finger einer Hand, gut benetzt, in zwei Paraffinnäpfe mit Salzlösung tauchten und als Stromschlüssel zu Stromkreisen von Wechselströmen verschiedener Frequenz dienten. Wurde der Reiz in den Fingern fühlbar, so wurde die Stromstärke abgelesen.

Sinusströme der Frequenz 0,3—1 pro Sekunde wurden durch eine Spule geliefert, in der sich eine zweite, von Gleichstrom durchflossene, drehte. Sinusstrom von 5—110 Wechsel pr. Sek. lieferte ein Kohlrausch'scher Sinusinduktor, Wechselströme von 600—5000 Stromwechsel lieferte eine von H. Potter für das Institut für Elektrochemie in Göttingen konstruirte Maschine. Ferner wurden Versuche mit einem Ruhmkorf, Saitenunterbrecher und Neef'schem Hammer, Tesla-Strömen und Gleichstrom angestellt. Einige so erhaltene Zahlen sind hier wiedergegeben; die zweite Reihe enthält die eben fühlbaren Stromstärken.

---

1) Nachrichten d. kgl. Gesellsch. d. Wiss. Göttingen **1899**, Heft 1.

2) Verh. d. Naturwissensch. Vereins Freiburg.

$\frac{\text{Wechselzahl}}{\text{Sekunden}}$	Amp. 10^{-5}
0 (Gleichstrom)	70
0,6	10,6
5,3	6
12	8
50	18
100	25
800	45
1800	72
3300	96
4000	109
5000	117

Die Zahlen geben eine Kurve mit der Wechselzahl als Abscisse, der Stromstärke als Ordinate, welche der Formel

$$y^2 = 2,90\,x$$

gehorcht, jedoch nur im Bereich für schnelle Schwingungen, etwa von 600 ab.

Tesla-Ströme ergaben keine sicheren Resultate. Bei Schwingungszahlen von einigen Millionen trat erst bei 0,05 Amp. ein Prickeln ein; wohl aber war eine deutliche Erwärmung merkbar (Joule'sche Wärme). Tesla-Schwingungen würden also wohl für eine gleichmässige Durchwärmung menschlicher Körpertheile von Bedeutung sein.

Die theoretische Betrachtung von W. Nernst (Zur Theorie der elektrischen Reizung[1]) geht davon aus, dass die Zellwände, die die Lösungen von verschiedener Zusammensetzung innerhalb und ausserhalb der Zelle trennen und als halbdurchlässige Membrane wirken, für einen Theil der gelösten Salze als Mittelleiter fungiren müssen. Es müssen an ihnen also Konzentrationsänderungen auftreten, von deren Grösse die elektrische Reizung abhängt. Transportirt ein Strom von der Dichte Eins die Salzmenge ν an die Membran, so wird eine Rückwanderung des Salzes durch Diffusion eintreten. Die entgegengesetzten Effekte des Stromes und der Diffusion werden also die Konzentration bedingen. Ist $\frac{m}{2\pi}$ die Wechselzahl pro Sekunde, t die variable Zeit, a die Amplitude des Stromes, so ist die Intensität i

$$i = a \sin m t.$$

Der Strom bringt in der Zeiteinheit $\nu a \sin mt$ Salz an die Membran; wird x in der Stromrichtung von der Membran abgezählt, so gilt für $x = 0$, also unmittelbar neben der Membran:

1) Nachr. d. kgl. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen **1899**, Heft 1.

$$\nu a \sin m t = -k \cdot \frac{\partial c}{\partial x};$$

k ist der Diffusionskoëffizient, also $-k \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$ die Dichte des Diffusionsstromes. Für $x = \infty$ wird $c = c_0$ (ursprüngliche Konzentration) und überall gilt die Diffusionsgleichung:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

Das Integral obiger Gleichungen für den stationären Zustand ist von Warburg zu

$$c_0 - C = \frac{a \nu}{\sqrt{k} \cdot \sqrt{m}}$$

gefunden, wo C die Konzentration unmittelbar bei der Elektrode (d. h. für $x = 0$) bedeutet. $C - c_0$ bedingt die physiologische Reizung und muss, damit sie gefühlt wird, einen bestimmten Betrag A annehmen. Für die Bedingung des physiologischen Effektes also ergiebt sich

$$A \geqq \frac{a \nu}{\sqrt{k} \cdot \sqrt{m}}.$$

Da a der Stromintensität proportional ist, so muss die Stromintensität, die gerade noch einen Reiz hervorruft, proportional der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl sein. Wir erhalten also die von v. Zeynek experimentell gefundene Formel:

$$y^2 = \text{konst} \cdot x.$$

Für langsame Schwingungen, unter 500, wird die Formel ungenau, unter 30 versagt sie ganz. Das lässt sich aber voraussehen. Wird die Frequenz zu klein, d. h. die Länge der Konzentrationswellen mit der Zellengrösse kommensurabel, so ist die Bedingung, dass in einiger Entfernung von den Zellwänden die Konzentrationswellen schon abgeklungen sind, unstatthaft. Die Kenntniss der Zellengrösse würde also für die Berechnung dieser Verhältnisse nöthig sein.

Elektrolytische Dissociation und Gifteffekt. J. F. Clark[1] behandelte Kulturen von Aspergillus flavus, Sterigmatocystis nigra, Oedocephalum albidum, Penicillium glaucum und Botrytis vulgaris in Zuckerrübenaufguss, worin alle gut sprossten, Mycelien entwickelten und bis auf Botrytis sich gut fortpflanzten. Die Kulturen wurden mit grösster Sorgfalt rein gehalten und dann die Wirkung verschiedener Salze und Säuren in verschiedenen Stärken

1) Journ. of physic. Chemistry **3.** 263—316.

auf sie untersucht. Verfasser giebt Tabellen und sehr übersichtliche Diagramme, die die Beeinträchtigung der Fortpflanzung, die Hinderung derselben und das Abtödten der fünf Pilze in ihrer Beziehung zu den verschiedenen Substanzen und ihrer Konzentration darstellt. Eine weitere Tabelle giebt den durchschnittlichen Gifteffekt der Substanzen gegen genannte Pilzsorten wieder.

Aus der Zusammenfassung des Verfassers entnehmen wir Folgendes. Pilze sind im Allgemeinen viel widerstandsfähiger als höhere Pflanzen; um das Wachsthum zu verhindern, sind 200 bis 400 mal so starke Lösungen nöthig, wie bei Pflanzen. Verschiedene Sorten Pilze verhalten sich verschieden; von den untersuchten Salzen wirkt $NiSO_4$ am verschiedensten, $CHCl_2COOH$ am gleichmässigsten auf die verschiedenen Sorten. Die Empfindlichkeit der Sporen ist individuell, oft verschieden nach der vorherigen Lebensgeschichte. Die Widerstandsfähigkeit der untersuchten Sorten gegen Säuren wächst in der Reihenfolge Oedocephalum, Botrytis, Penicillium, Aspergillus, Sterigmatocystis. Die beiden ersteren haben aber z. B. eine besonders grosse Widerstandskraft gegen $FeSO_4$, KJ, Alkohol etc.

Das Ion $\overline{OH}$ ist giftiger als das Ion $\overset{+}{H}$. Die Giftwirkung der Halogene Cl, Br und J im Ionenzustand steigt mit dem Atomgewicht. $\bar{C}\bar{N}$ ist sehr giftig für Pilze, KCN wirkt neunmal so stark als HCl. $HgCl_2$ und $AgNO_3$ sind gleich giftig, ihnen folgen zunächst Kaliumbichromat, Kaliumchromat und Formaldehyd. Strychnin und Blausäure, beide für höhere Thiere furchtbare Gifte, wirken hier ganz verschieden, denn Strychnin ist praktisch ungiftig, Blausäure sehr giftig. Von Metallen ist die Reihenfolge der Giftigkeit: Nickel, Kobalt, Eisen, Kupfer und am wenigsten Zink. Die Dissociation der Salze ist von grosser Wichtigkeit für das Studium der Gifte, denn meistentheils ist der Sitz der Giftigkeit in den Ionen. Die Anionen der Säuren HCl, HNO_3 und H_2SO_4 haben eine weniger als $^1/_{32}$ so grosse Giftwirkung, wie das $\overset{+}{H}$-Ion.

Die **Wirkung der Elektrizität auf das Wachsthum der Pflanzen** ist schon häufig Gegenstand theoretischer Erörterungen und praktischer Versuche gewesen, und es hat sich herausgestellt, dass eine solche zweifellos vorhanden ist. H. Euler[1] stellt sich nach einer eingehenden Durchsprache der Litteratur die Frage, ob die durch atmosphärische Elektrizität gebildeten Gase (Ozon, Stickstoffverbindungen), oder die etwa vom Boden aufgenommenen Körper

1) Öfvers. kon. Ventenskaps-Acad. Förhandl. Stockh. **1899**. 609—629.

(Wasserstoffsuperoxyd etc.) von Einfluss auf das Wachsthum von Bakterien sind, und kommt zu dem Resultat, dass die elektrischen Vorgänge in der Atmosphäre bakterienfreies Wasser nur unbedeutend in Bezug auf den Gehalt an gelösten Gasen verändern können, und dass daher eine Wirkung der Luftelektrizität auf die in feuchten Leitern befindlichen Pflanzen nicht angenommen werden kann.

Verschiedenes. — Die van der Waals'sche Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b)$$

hat M. Reinganum[1] einer eingehenden Prüfung unterzogen. Bekanntlich versagt das aus derselben abgeleitete Gesetz der korrespondirenden Zustände für gewisse Stoffe, die wegen ihrer Polymerisation und wegen ihrer starken dissociirenden Kraft von besonderem elektrochemischem Interesse sind, z. B. für Wasser, Alkohol und Essigsäure. Es sind im Allgemeinen nur die auch in flüssigem Zustande monomolekularen Substanzen, für die das Gesetz der korrespondirenden Zustände quantitativ anwendbar ist. Andere Folgerungen, die aus einer allgemein richtigen Zustandsgleichung abgeleitet werden müssen, namentlich solche für die Verdampfungswärme, finden in der alten van der Waals'schen Gleichung ebenfalls nur qualitative Bestätigung. Verfasser stellt eine neue Gleichung auf:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b)^4 = v^3 R T.$$

Zur Prüfung wurde das Isothermennetz der Kohlensäure, von Amagat beobachtet, mit dem nach dieser Formel berechneten verglichen. Die Abweichungen sind sehr gering gegenüber denjenigen von der van der Waals'schen Gleichung. Ferner lieferten die Prüfung des nach dieser Formel aufgestellten Gesetzes der korrespondirenden Zustände wie die Berechnung der Verdampfungswärme gute Resultate.

Th. Gross sucht nachzuweisen[2] (Ueber das Verhältniss zwischen elektromotorischer Kraft und chemischer Wärme in den galvanischen Elementen), dass die Entwicklung der bekannten Helmholtz'schen Gleichung

$$E = q - T \cdot \frac{dE}{dT}$$

auf falschen Grundannahmen beruht. Er leitet statt dessen die Gleichung

$$E : E' = mW : nW'$$

1) Diss. Göttingen 1899.

2) Elektrochem. Zeitschr. **6**. 137—148.

ab, worin E und E' die elektromotorischen Kräfte, W und W' die an den Polen gebrauchte resp. gewonnene chemische Wärme und m die Valenzen der Elektrodenmetalle sind. Ist die Differenz zwischen E und W klein, so wird

$$E - E' = W - \frac{n}{m} \cdot W'.$$

Eine reichhaltige Zusammenstellung von Kombinationen soll diese Formel beweisen, thut es aber nicht.

In zwei Arbeiten: Zur Thermodynamik der Thermoketten[1] und Thermodynamische Berechnung thermoelektromotorischer Kräfte metallischer Leiter[2] macht C. Liebenow für seine Berechnungen die Voraussetzungen, dass das Bestreben der Wärme, durch Leitung von einer höheren auf eine niedere Temperatur überzugehen, im Stande ist, thermoelektrische Kräfte hervorzurufen; dass ferner mit einem elektrischen Strom in den Metallen ein Wärmestrom verbunden ist, so dass die Wärme durch eine äussere Stromquelle gezwungen werden kann, sich dem Temperaturgefälle entgegen zu bewegen. Treibt man die Wärmemenge Q durch ein Metallstück von konstantem Querschnitt, so dass die Temperaturdifferenz zwischen den Enden desselben, sowie auch die mittlere Temperatur konstant bleiben, so lässt sich die maximale, durch den Wärmestrom hervorgebrachte elektromotorische Kraft E mit Hilfe der Gleichungen (für kleine Temperaturdifferenzen giltig)

$$dA = \frac{Q}{T} \cdot dT$$

und

$$dA = JdE$$

berechnen. T ist die absolute Temperatur, A die Arbeit, J die maximale Stromstärke, die im günstigsten Falle zu bekommen ist. Bringt man nun in den äusseren Stromkreis eine Dynamomaschine, die so erregt ist, dass die von ihr in elektrische Energie umgesetzte Arbeit gleich ist der im äusseren Stromkreis in Wärme umgesetzten elektrischen Energie, so entfällt auf das Metallstück allein die in ihm selbst erzeugte und in Joule'sche Wärme umgesetzte elektrische Energie $= J^2 \cdot r$, wo r den Widerstand bedeutet. Ist u und s Querschnitt bezw. Länge, R der spezifische elektrische Widerstand, L die spezifische Wärmeleitfähigkeit, so hat man

$$Q = \frac{u}{s} \cdot LdT \text{ und } A = J^2 r = \frac{u}{s} \cdot \frac{(dE)^2}{R},$$

1) Wied. Ann. **68**. 316—324.

2) Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. **1**. 74—80 u. 82—87.

also $$dE = \pm 2{,}04 \sqrt{\frac{RL}{T}} \cdot dT.$$

Setzt man Wärme- und elektrische Leitfähigkeit des Silbers gleich 100, so ergiebt sich für

Cu . . . . . . $\frac{dE}{dT} = \pm 137{,}5$ Mikrovolt,

Bi . . . . . . „ $= \pm 172{,}7$ „

Fe . . . . . . „ $= \pm 128{,}6$ „

Mithin hat das Eisenkupferelement — 9,3 Mikrovolt in naher Uebereinstimmung mit den Beobachtungen. Weil nun alle Metalle mit Kupfer eine kleinere elektromotorische Kraft als 137,5 ergeben, so müssen alle Metalle, wie Kupfer, am warmen Ende positiv werden. Selen und Tellur geben dagegen mit Kupfer weit grössere Potentialdifferenzen, also ist zu schliessen, dass in diesen, und vielleicht in allen Nichtmetallen, das wärmere Ende negativ wird. — Für den Peltier-Effekt Q gilt die Gleichung

$$JdE = \pm \frac{1}{0{,}24} \cdot \frac{Q}{T} \cdot dT.$$

Für die Metalle gilt das negative Vorzeichen, d. h. die Wärme bewegt sich mit der negativen Elektrizität, in Tellur und Selen und wahrscheinlich allen Nichtmetallen, umgekehrt. Für Kupfer ergiebt sich pro Ampèrestunde

$$q = 33 \text{ g-Kal.};$$

berechnet man mit Hilfe dieses Werthes und der Thermokräfte von Metallkupferpaaren die Peltier-Effekte der anderen Metalle, so ergiebt sich gute Uebereinstimmung mit den von Jahn gefundenen Werthen. Zum Thomson-Effekt führt eine analoge Berechnung mit ebenfalls ziemlich guter Uebereinstimmung.

Bei Isolatoren wird R sehr gross, d. h. es treten dort sehr grosse thermoelektrische Kräfte auf, weil die Wärmeleitfähigkeit lange nicht so stark abnimmt wie die elektrische $\left(\frac{1}{R}\right)$. Betrachtet man ein Stück krystallisirtes Antimon, so sind nach Matthiessen die thermoelektrischen Kräfte parallel und senkrecht zur Achse verschieden. Verbindet man zwei solche Stellen durch einen Draht und erwärmt gleichmässig, so treten elektromotorische Kräfte auf, so lange der Krystall innen kälter ist als aussen. Beim Turmalin z. B. nehmen diese Potentialdifferenzen sehr hohe Beträge an (Pyroelektrizität). — Erschütterungen befördern die Elektrizitätstheilung; reibt man warme und kalte Isolatoren aneinander, so wird der warme, der Erfahrung und des Verfassers Theorie nach, negativ elektrisch. —

Sind die geriebenen Nichtmetalle verschiedener Art, so bildet sich eine Thermosäule, in der die geriebenen Stellen die warme Löthstelle repräsentiren, d. h. dasjenige Nichtmetall wird positiv, für welches $\frac{dE}{dT}$ den grösseren Werth hat (Spannungsreihe der Reibungselektrizität). — Wird ein Isolator mit einem Metall gerieben, so muss ersterer positiv werden, was die Erfahrung bestätigt. — Auch in der Luft ist der obere kältere Theil dem unteren wärmeren gegenüber positiv elektrisch.

Methoden und Apparate.

Methoden. — Eine neue Methode zur Bestimmung von Umwandlungstemperaturen beschreibt E. Cohen[1] und wendet dieselbe auf das Studium des Daniell-Elementes an. Bei den Umwandlungstemperaturen eines Hydrates in ein anderes zeigen bekanntlich die Konzentrationskurven der gesättigten Lösungen nach der Temperatur Knicke. Verfasser misst die Leitfähigkeiten der bei verschiedenen Temperaturen gesättigten Lösungen, deren Funktionen nach den Temperaturen an denselben Stellen natürlich auch Unstetigkeiten aufweisen. Für die Umwandlungstemperatur von $ZnSO_4 7H_2O$ in $ZnSO_4 6H_2O$ fand er den Werth 39°. Für Kupfersulfat fand sich ein Umwandlungspunkt bei 56°, den auch schon Etard durch Löslichkeitsbestimmungen gefunden hat. Ebendort zeigt die Widerstandskurve des Daniell-Elementes einen Knick.

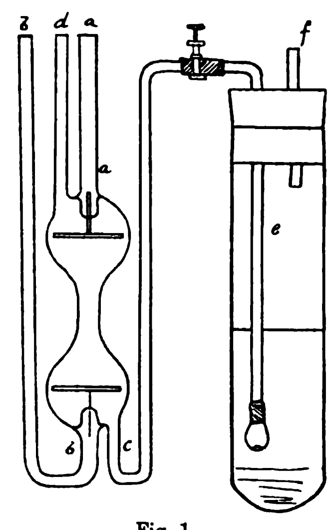


Fig. 1.

Der von H. M. Dawson und P. Williams[2] beschriebene Apparat zur Beurtheilung der Sättigung von Lösungen durch Messung der Leitfähigkeit ist in Fig. 1 abgebildet. Zwei Glaskugeln von je 8 ccm Inhalt sind durch eine 2 cm lange und 2 mm dicke Röhre verbunden und enthalten je eine Platinelektrode. Die Röhren *a* und *b* enthalten Quecksilber für den Kontakt, *d* dient zur Entleerung. Durch die Röhre *c* und eine Gummiverbindung steht die Widerstandszelle mit dem Lösungsgefäss in Verbindung. Am unteren

1) Zeitschr. f. phys. Chem., Jubelband **31**. 164—175.
2) Zeitschr. f. Elektroch. **6**. 141—144.

Ende trägt die Röhre *e* eine mit Baumwolle gefüllte Filtrirvorrichtung. Der ganze Apparat befindet sich in einem Thermostaten. Mit Hilfe eines schraubenförmigen Glasrührers wird die Lösung in dem Lösungsgefäss mit dem zu untersuchenden Salz gesättigt, die gesättigte Lösung wird ins Widerstandsgefäss gesogen oder gepresst und der Widerstand bestimmt. Zur Prüfung wurde die Umwandlungstemperatur des Glaubersalzes bestimmt und bei etwa 32,55° gefunden; hier schneiden sich die Leitfähigkeitskurven der gesättigten Lösungen von $Na_2SO_4 10H_2O$ und $Na_2SO_4 2H_2O$ jedoch in einem so stumpfen Winkel, dass die Genauigkeit der Messung leidet; es liegt das daran, dass bei diesen hohen Konzentrationen die Konzentrationszunahme nur von sehr geringen Leitfähigkeitsveränderungen begleitet ist. Es wurden Versuche mit dem viel schwerer löslichen Thoriumsulfat gemacht. Roozeboom hat die Umwandlungstemperatur, bei der sich $Th(SO_4)_2 9H_2O$ in $Th(SO_4)_2 4H_2O$ umwandelt, zu 43° bestimmt. Die Leitfähigkeitsmessungen des Verfassers ergaben 48°. Zur Kontrolle angestellte dilatometrische und tensometrische Versuche ergaben 46,5 resp. 47 bis 48°, übereinstimmend mit der Leitfähigkeitsmethode.

J. H. van't Hoff[1] benutzt die Bestimmung von elektromotorischer Kraft und Leitfähigkeit als Hilfsmittel bei Darstellung gesättigter Lösungen. Die Darstellung gesättigter Lösungen von Salzgemischen, deren Studium geeignet erscheint, einen Einblick in den Weg zu gewinnen, der bei der Ablagerung der grossen natürlichen Salzlager von der Natur eingeschlagen ist, erfordert oft eine sehr lange Zeit, und man kann nie sicher sein, dass die Sättigung erreicht ist, wenn man nicht den Fortgang der Auflösung kontrolliren kann. Für die Kontrolle eignet sich ausser der spezifischen Gewichtsbestimmung, mit der Einschränkung, dass Mischungen von demselben Gehalt unter Umständen gleich schwer sein können, die Messung der Leitfähigkeit mit der analogen Einschränkung. Die Methode ist eingehend von Dawson und Williams (S. 33) beschrieben. Die Leitfähigkeitsbestimmung giebt in den meisten Fällen genauere Resultate als die spezifische Gewichtsbestimmung. In Fällen, wo die Leitfähigkeit versagt, benutzt Verfasser Potentialmessungen. In einem *H*-Rohr befindet sich eine Quecksilberchlorürelektrode *Q*, in dem anderen

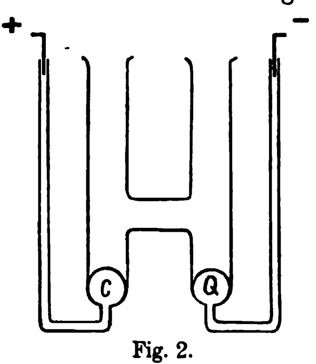


Fig. 2.

1) Zeitschr. f. Elektroch. 6. 57—60.

Schenkel eine Luther'sche Calciumelektrode (vgl. Jahrb. 5. 119); durch Potentialmessungen werden die Ionenkonzentrationen während des Sättigungsaktes kontrollirt.

Eine Abänderung des von Nernst angegebenen osmotischen Versuches beschreibt C. Brown[1]. Der von W. Nernst[2] beschriebene Versuch besteht darin, dass reiner Aether und mit Benzol gesättigter Aether durch eine thierische, mit Wasser getränkte Membran getrennt werden. Da diese Membran wohl Aether hindurch lässt, jedoch kein Benzol, da Aether in Wasser löslich ist, Benzol aber nicht, so wird reiner Aether durch die Membran zur Benzollösung wandern. Verfasser benutzt als halbdurchlässige Wand eine Flüssigkeitsschicht ohne Membran. In einer Flasche wird auf den Boden Wasser mit Phenol gesättigt und Calciumnitrat in Lösung, darüber Phenol mit Wasser gesättigt, und über dieses als dritte Schicht wiederum Wasser mit Phenol geschichtet. Die Mittelschicht löst kein Calciumnitrat, sie wandert aber nach oben, weil durch sie hindurch das Wasser mit Phenol zur Wasser-Phenol-Calciumnitrat-Lösung gezogen wird.

Eine Methode zur Gleichrichtung von Wechselströmen, welche einfacher ist, als die von Grätz[3] angegebene, hat M. J. Pupin[4] beschrieben; das Prinzip ist folgendes. In Fig. 3 ist A eine galvanische, B eine elektrolytische Zelle mit den Platinelektroden a und b und angesäuertem Wasser. Ist die Polarisation der Zelle B so gross wie die E.M.K. von A, so geht kein Strom durch den Kreis. Lässt man einen Wechselstrom auf den Stromkreis ABC wirken, so enthält der Stromkreis Widerstand, Selbstinduktion und eine Kapazität, die den Platten a und b eigen ist. Die Zelle B arbeitet aber nur als Kondensator so lange, wie die Potentialdifferenz an den

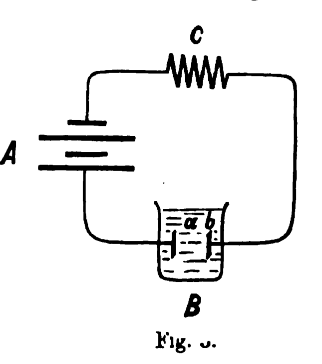


Fig. 3.

Platten a und b kleiner ist als die Zersetzungsspannung. Wird dieser Werth überschritten, so geht ein Strom durch den Stromkreis. Wenn der Wechselstrom z. B. eine Amplitude hat, die zweimal so gross ist als die E.M.K. von A, so geht in dem Falle, dass die Phase gleichgerichtet ist mit A, ein Strom durch den Stromkreis, z. B. in Rich-

1) Proc. Roy. Soc. Edinb. 22. 439—440.
2) Nernst theor. Chem. S. 132. 2. Aufl.
3) Jahrb. 4. 211.
4) Electr. World and Ing. 34. 743, 1899.

tung BC, ist sie entgegengesetzt gerichtet, so würde der Kondensator B einen Strom in entgegengesetzter Richtung senden. Diesen letzteren kann man aber dadurch verringern, dass man die Kapazität von B sehr klein macht. Ist z. B. der Querschnitt der einen Elektrode nur 1 qmm, so kann man Wechselströme von 1000 Frequenzen pro Sekunde leicht gleichrichten, bei grösseren Frequenzen muss natürlich die Elektrode noch kleiner werden. Am besten eignet sich ein in Glas eingeschmolzener Platindraht, der unmittelbar am Glase abgeschnitten ist. Es gelang dem Verfasser, elektrische Oscillationen von der Hertz'schen Frequenz gleichzurichten und elektrolytische Vorgänge mit ihnen hervorzurufen; der Draht war dabei 0,025 mm dick.

Eine elegante Methode, unter Legirungen die Metallverbindungen herauszufinden, ist die Messung der Legirungswärmen von Metallen, mitgetheilt von „the Committee of Section A of the British Association"[1]. Es wurden die Auflösungswärmen von verschiedenen Kupfer-Zink-Legirungen in Salpetersäure gemessen,

% Cu	Lösungswärme		Diffuse Legirungswärme
	Mischung	Legirung	
0	1436	—	—
5	1385	1380	+ 4,7
10,5	1340	1347	— 6,8
16	1287	1310	— 23
20,5	1244	1258	— 14
25,14	1202	1198,5	+ 3,5
26,5	1176,3	1192,5	+ 3,8
28,75	1194	1185,4	+ 8,6
30	1171	1144	+ 27
33	1129	1094	+ 35
34,5	1123	1086	+ 37
38	1099	1034	+ 65
38,38	1092	1035	+ 57
43	1066	1011	+ 55
45,5	1049	993	+ 54
49,1	1016	965	+ 51
52,5	988,8	039,8	+ 49
58	952,8	910,8	+ 42
62,27	915,8	880,8	+ 35
69	866,8	839,8	+ 27
75,225	807,9	787,9	+ 20
81,5	762,6	746,6	+ 16
90,25	695,5	684,5	+ 11
100	604	—	—

1) The Electrician **43**. 883—884.

deren Zusammensetzung von 5 zu 5 % Kupfer variirte, und mit den ebenso gemessenen Auflösungswärmen von mechanischen Gemengen der Metalle gleichen Prozentgehaltes verglichen. In vorstehender Tabelle enthält die Rubrik 1. den Gehalt an Cu, 2. die Auflösungswärme eines Grammes Metall in Gestalt eines mechanischen Gemenges, gemessen in Gramm Wasser-Wärme-Einheiten, 3. dasselbe für ein Gramm Legirung und 4. die Differenz beider, die also die Legirungswärme von 1 g Legirung repräsentirt.

Um eine bessere Uebersicht über dieses interessante Ergebniss zu geben, sind in Fig. 4 die Prozente Cu als Abscisse, die Legirungs-

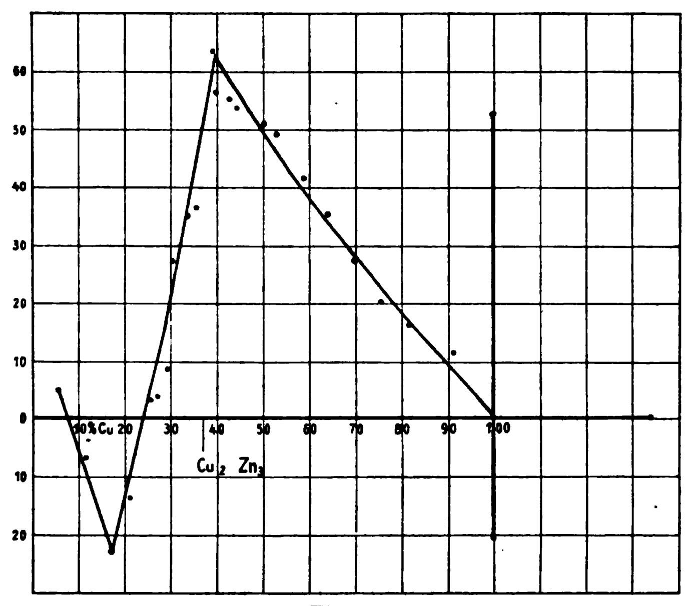


Fig. 4.

wärmen als Ordinate eingetragen. Interessant ist, dass die Legirungswärme zwischen 5 und 23 % negativ ist, d. h. in diesem Theil bei der Legirung Wärme absorbirt wird, und zwar hat diese Absorption ein Maximum bei etwa 16 % Cu. Sodann steigt die Legirungswärme rapid bis zu dem Prozentgehalt, der einer Verbindung Cu_2Zn_3 entsprechen würde, um dann langsamer bis Null wieder zu fallen. Da die Verbindungen $CuZn_3$ und Cu_2Zn_3 bei 32,7, resp. 39,1 % Cu, also ziemlich nahe bei einander liegen, wäre es denkbar, dass der Kulminationspunkt bei 32,7 liegt, zumal Herschkowitsch (Jahrb. 5. 172) bei den Messungen von Ketten ZnCu | $ZnSO_4$ | Zn, wobei die Legirung ZnCu variirt wurde, bei 32,7 % Cu einen

starken Abfall der Kurve (Prozentgehalt Cu — Volt) gefunden hat. Man könnte vielleicht die Legirungswärmen dazu benutzen, um nach Art der Thomson'schen Regel den Spannungsänderungen, die Herschkowitsch an vielen Legirungen gemessen hat, rechnerisch annährend beizukommen.

Apparate. — Zur Behandlung des Silbervoltameters und seine Verwendung zur Bestimmung von Normalelementen von K. Kahle[1] s. dies. Jahrb. **5**. S. 27.

Ein neues Quecksilbervoltameter konstruirte L. Gurwitsch[2]. Die bisher gebräuchlichen Voltameter leiden an dem Uebelstand, dass sie nur für einen kleinen Bereich von Stromstärken verwendbar sind, da sie wegen ihres veränderlichen Widerstandes nicht im Nebenschluss brauchbar sind. Ein Voltameter im Nebenschluss muss eine durchaus gleichbleibende Elektrodenoberfläche haben, was z. B. beim Silbervoltameter wegen der Dendritenbildung nicht der Fall ist; Quecksilber ist das beste Material dafür. Verfasser bestimmt nicht das Gewicht des aufgelösten oder niedergeschlagenen Quecksilbers, sondern das Volumen. In einem mit Korkdeckel D geschlossenen

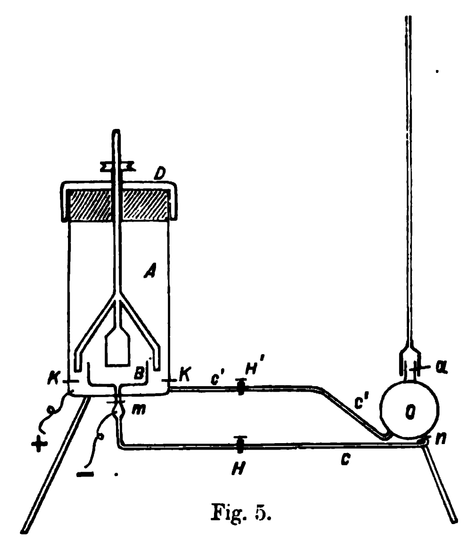


Fig. 5.

und mit einem Rührer versehenen Becherglas A ist eine Glasschale B eingeschmolzen, die ebenso wie A durch eine Kapillare c (mit Glashahn H) mit dem Ballon O verbunden ist. Die Kapillare c hat zwei Marken m und n, die Kugel O trägt einen Ansatz a, auf dem eine graduirte Glasröhre aufgeschliffen ist. Beim Zusammensetzen des Apparates werden A (bis zu den Marken K) und B mit reinem Quecksilber gefüllt, durch Heben von O und abwechselndes Schliessen und Oeffnen von H und H' das Quecksilber so vertheilt, dass die Kapillare c von m ab, die Kugel O, die Kapillare c' und A bis K mit Quecksilber gefüllt sind. Bei a wird etwas gefärbter

1) Wied. Ann. **67**. 1—36.

2) Zeitschr. f. Elektrochemie **5**. 319—322; Der Mechaniker **7**. 139—140, D. R.-Pat. Nr. 103390.

Alkohol aufgefüllt und aus A so viel Quecksilber hinzu gelassen, dass die Oberfläche des Alkohols auf dem Nullpunkt der Messkapillare einsteht. Sodann schliesst man H' und lässt das Quecksilber aus O nach B bis zur Marke n fliessen. Der Elektrolyt in A besteht aus einer Lösung, welche in 1 l 50 g Quecksilber als Merkuronitrat und 100 g Kaliumnitrat enthält. Nach der Elektrolyse lässt man das Quecksilber aus B (welches Kathode war) bis zur Marke m nach O fliessen, und liest die Standhöhe des gefärbten Alkohols ab. Die Kapillare ist so graduirt, dass ein Theil der Skala einem Milliampère entspricht. Der Fehler gegen ein gleichzeitig eingeschaltetes Silbervoltameter betrug nie mehr als 0,3%. In der Patentschrift ist der Apparat etwas modifizirt; durch den Deckel des Elektrolysirgefässes ist ein luftdicht schliessender Verdränger aus Glas geführt, mittels dessen Auf- und Niederschieben man das Quecksilber mehr oder weniger aus dem Gefäss verdrängen kann.

Die neue Form der Ampèremeter und Voltmeter von B. Davies[1] enthält, wie das Deprez-d'Arsonval-Galvanometer, einen festen Magneten und eine bewegliche Spule. Die Skala umfasst einen Bogen von 210—230°. Der Unterschied von den d'Arsonval- und Deprez-Galvanometern besteht darin, dass der Luftzwischenraum zwischen den beiden Magnetpolen nur 1,6 mm beträgt. Die beiden Pole umlagern sich, wie die Fig. 6 zeigt. N ist der cylindrisch geformte, zur Aufnahme der Drehungsachse der rechteckigen und ganz von Eisen umschlossenen Spule durchbohrte Nordpol, S der ihn umfassende Südpol; letzterer umgiebt den ersteren in einem Winkel von $2\frac{1}{2}$ Rechten. Drei Seiten der Spule sind wirksam. Ein auf demselben Prinzip beruhendes ballistisches Galvanometer wird ebenda beschrieben.

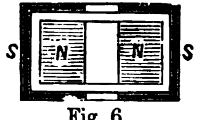


Fig. 6.

Bei der Beschreibung einer neuen galvanometrischen Methode stellt Féry[2] eine Theorie auf, dass die elektromotorische Kraft E, die einen Strom in einer Spule eines Deprez-d'Arsonval-Galvanometers hervorbringt, sich nach der Formel

$$E = k\left(v_1 + \frac{v_0 + v_2}{2}\right)$$

berechnen lässt, worin k eine Konstante, v_0 die Geschwindigkeit der Spule vor, v_1 diejenige während des Stromdurchganges und v_2 die nach demselben ist. Geschwindigkeiten und Trägheitsmoment der

1) Phil. Mag. 48. 204—212.
2) Comptes rendus 128. 1392—1393.

Spule müssen jedoch klein gewählt sein. Die Geschwindigkeiten werden mit Hilfe eines Lichtstreifens auf einer Skala gemessen. Bei einem Instrument von 30 Ohm Widerstand, dessen Spule 3 g wog (letztere hing an einem Silberfaden von 0,032 mm Dicke und 60 cm Länge), fand sich für Geschwindigkeiten des Lichtstreifens von 6 bis 600 mm pro Minute absolute Proportionalität im Sinne obiger Gleichung.

F. Pockels konstruirte ein optisches Elektrometer für hohe Spannungen[1]. Quarz ändert seine Doppelbrechung unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes, dessen Kraftlinien zur Hauptachse des Quarzkrystalls senkrecht laufen. Diese optische Wirkung tritt sofort nach Auftreten der Spannung ein, so dass auch kurz andauernde Potentialdifferenzen gemessen werden können, und ist der Stärke der Spannung proportional. Da die Brechungsänderung ihr Zeichen mit der Potentialdifferenz zugleich ändert, ist Messung von Wechselstromspannungen nicht möglich.

Mit dem Toepler'schen Schlierenapparat hat R. R. Ramsay[2] einige photographische Studien an elektrolytischen Zellen gemacht, die aus Zinkelektroden in einer 10 proz. Zinksulfatlösung bestanden. Die Bilder zeigen nur die Bildung von Schlieren von der Anode aus, wo die Zinksulfatlösung sich konzentrirt.

Beiträge zur Theorie des Lippmann'schen Kapillarelektrometers von W. Einthoven[3]. Die Lage y der Quecksilberkuppe zur Zeit T bestimmt sich nach dem Anlegen einer Potentialdifferenz zu

$$\frac{dy}{dt} = C(y' - y).$$

y' ist die zu dieser Potentialdifferenz gehörige Ruhelage. Die Konstante C hängt aber nicht, wie von Hermann behauptet ist, nur vom Leitungswiderstand w der Strombahn ab, ist also nicht $\frac{1}{w}$, sondern auch von der mechanischen Reibung in der Kapillare und ist

$$C = \frac{1}{a + bw}.$$

Die Thatsache, dass der Schliessungsstrom der Induktionsströme ein höheres Ansteigen des Kapillarelektrometers hervorruft als der Oeffnungsstrom, beruht nach A. Samoiloff[4] darauf, dass

1) Mechaniker **7.** 29—31 (1898).
2) Physic. Review **9.** 189—190.
3) Versl. Kon. Acad. von Wetensch. Amst. **1899—1900.** 177—191.
4) Physiolog. Russ. **1.** Nr. 8—11.

ersterer länger anhält und dem Quecksilber Zeit zur Einstellung lässt, während die maximale Potentialdifferenz beim Oeffnungsstoss bereits vorüber ist, ehe der Quecksilbermeniskus seinen höchsten Stand erreicht hat.

Die von Palmaer[1] angestellten elektrometrischen Versuche über Tropfelektroden hält G. Meyer[2] nicht für eine zwingende Bestätigung der Nernst'schen Theorie der Tropfelektroden, da sie auch durch die Warburg'sche Auffassung zu erklären seien. Meyer theilt Metalle in kondensirende und nichtkondensirende ein, je nachdem sie aus Lösungen eines Metallsalzes mit dem betreffenden Metall als Basis Salztheile auf ihrer Oberfläche verdichten oder nicht verdichten, was nach der Warburg'schen Auffassung gleichbedeutend damit ist, ob sie ihre Kapillarkonstante durch Zusatz des Metallsalzes zu der sie umspülenden Lösung eines indifferenten Salzes verändern oder nicht. Verfasser untersuchte früher die Veränderungen der Kapillarkonstanten verschiedener Amalgame in Lösungen durch Metallsalzzusatz und fand, dass Hg und Hg-Cu in Sulfaten, Chloriden und Nitraten, Hg-Cd in KJ-Lösung kondensirende Metalle, Hg-Zn und Hg-Cd in Sulfaten und Chloriden nichtkondensirende Legirungen sind. Mit denselben Amalgamen und Lösungen machte Verfasser die Versuche Palmaer's nach und maass die Potentialdifferenzen einer Nebenelektrode gegen die tropfende und die betropfte Quecksilberelektrode. Aus seiner Tabelle ergiebt sich, dass Lösungen von $KNO_3 + HgCl$, von $KJ + CdJ_2$, von $MgSO_4 + CuSO_4$ dann an $HgCl$ bezw. CdJ_2 bezw. $CuSO_4$ ärmer werden, wenn sie von Strahlen von Hg resp. Hg-Cd resp. Hg-Cu durchflossen werden, dass ferner $MgSO_4 + CdSO_4$- und $MgSO_4 + ZnSO_4$-Lösungen sich an dem betreffenden Metallsalz anreichern, wenn sie von HgCd resp. HgZn durchflossen werden. Verfasser schliesst, dass die kondensirenden Metalle der Lösung beim Durchtropfen Salz entziehen und mit nach unten nehmen, während die nichtkondensirenden Metalle etwas gelöst werden, die durchtropfte Lösung sich also an Metallsalz anreichert, wodurch die Versuche Palmaers einwurfsfrei zu erklären seien, und woraus sich ergebe, dass sie für die Nernst'sche Theorie eine zwingende Bestätigung nicht erbrächten. Referent ist der Ansicht, dass die indifferenten Salze wie KJ u. s. w. sicher Komplikationen in die Erscheinungen bringen; schon der Umstand, dass KJ mit CdJ_2 z. B. komplexe Ionen bildet, wobei $\overset{++}{Cd}$-Ionen verschwinden, macht die Messungen der Konzentrationen mit Hilfe von Potentialbestimmungen unsicher.

1) Dies. Jahrb. **5**. 128.
2) Wied. Ann. **67**. 433—438.

W. Palmaer[1] hat die durch die Nernst'sche Theorie geforderten Konzentrationsänderungen an Tropfelektroden nun auch chemisch nachgewiesen. Um stärkere Wirkungen zu erzielen, da die bei dem früheren Apparat erhaltenen Konzentrationsverschiebungen zum chemischen Nachweis zu gering waren, konstruirte Verfasser einen neuen Apparat. Statt des einen Strahles Quecksilber, der sich beim Durchfliessen der Flüssigkeit zertheilen musste, nimmt Verfasser jetzt 102 Strählchen. Die Anordnung zeigt Fig. 7. Der Stöpsel *s* ist in eine sich verjüngende Glasröhre eingeschliffen und mit Hilfe eines Diamanten mit vielen kleinen Nuten versehen, aus denen durch 5 Atmosphären Druck ca. 300 g Quecksilber pro Minute herausgepresst werden, wenn die Lösung 0,0005 normal ist; bei höherer Konzentration presst sich das Quecksilber selbstverständlich leichter durch. Eine derartige Tropfelektrode ist sehr wirksam und eignet sich sehr gut zum Reinigen des Quecksilbers. Verfasser konstruirte sich drei Apparate, einen, in dem er die Konzentrationsabnahme beim tropfenden, einen zweiten, bei dem er die Salzzunahme bei der betropften Elektrode bestimmen konnte und schliesslich einen, bei dem er beides, und zwar sowohl durch analytische Bestimmung des Quecksilbers, wie des Nitrats nachweisen konnte. Da die verwandten chemischen Analysen, für Quecksilber Kolorimeter und Schwefelwasserstoff, für das Nitrat Indigo, bei den sehr geringen Konzentrationen keinen sehr hohen Grad von Genauigkeit besitzen, so mag hier die Wiedergabe der Zahlen unterbleiben, sondern nur das qualitative Ergebniss erwähnt werden, dass verhältnissmässig bedeutende Konzentrationsänderungen im Sinne der Nernst'schen Auffassung nachgewiesen sind. Auch ist hier zum ersten Mal durch chemische Mittel der Uebertritt von Ionen bei Berührung von Metall und Flüssigkeit ohne Stromschliessung gezeigt worden. Da die $\overset{+}{Hg}$- und $\overline{NO}_3$-Ionen nicht in gleicher Zahl transportirt werden, so wären nach Verfeinerung der analytischen Methoden die Messungen vielleicht zu Schlüssen auf die Konstitution der verdünnten Quecksilberlösungen geeignet. Verfasser betont zum Schluss, dass die Versuche keinen entscheidenden Beweis gegen die Warburg'sche Theorie liefern.

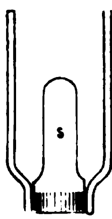


Fig. 7.

Die Erfindung eines elektrolytischen Stromunterbrechers von A. Wehnelt[2] hat so viel Arbeiten und Staub aufgewirbelt, dass man, wie von einer Röntgen-Litteratur, auch von einer Wehnelt-

1) Zeitschr. f. phys. Chemie **28**. 257—279. Vgl. Jahrb. **5**. 128.

2) Elektrotechn. Zeitschr. **20**. 76—78.

Litteratur sprechen könnte. Das Prinzip des Unterbrechers ist folgendes. Die bereits zu anderen Versuchen vielfach benutzte, der Leidenfrost'schen ähnliche Erscheinung, dass an kleinen Elektroden, die einer grösseren gegenüberstehen, bei genügend hohen Spannungen intermittirende Lichterscheinungen auftreten, hat Verfasser veranlasst, dieselbe zu einem Unterbrecher für einen Funkeninduktor zu verwerthen. Fig. 8 erläutert die Anordnung. Das Induktorium J wird durch die variable Akkumulatorenbatterie B gespeist. Der elektrolytische Unterbrecher A besteht aus einem mit Schwefelsäure von beliebiger Verdünnung (am besten 20—25° Baumé) gefüllten Becherglase, in das als Kathode ein grosses Bleiblech k und als Anode die in eine mit Quecksilber für die Zuleitung gefüllte Glasröhre (a) eingeschmolzene Platinspitze p

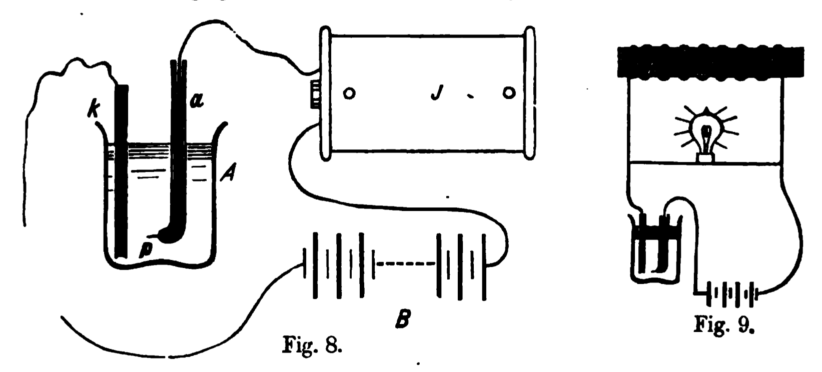


Fig. 8.

Fig. 9.

gestellt sind. 12 Volt erzeugen schon einige schwache Funken am Induktorium, bei 60—70 Volt und 3—6 Amp. entsteht am Induktorium ein Funkenband, ähnlich einem Gleichstromlichtbogen bis zu 46 cm Länge, wobei sich ein pfeifender Ton hören lässt. Durch stroboskopische Messungen oder durch Vergleiche der Tonhöhe mit Stimmgabeln von bekannter Schwingungszahl wurden 200—1700 Unterbrechungen in der Sekunde, je nach der Spannung, gezählt.

Schaltet man einer Spule eines Induktors, durch welche der unterbrochene Strom geht, eine Glühlampe parallel (Fig. 9), so leuchtet sie schon bei viel geringeren Spannungen, als ohne Unterbrecher. Messungen mit einem Quadrantenelektrometer ergaben:

Klemmenspannung der Batterie	Klemmenspannung der Primärspule
21 Volt	58,5
48 „	102
105 „	230

Diese starke Spannungszunahme erinnert an die Wirkung des Vakuumunterbrechers. Als weitere Verwendungen dieses Unter-

brechers seien genannt: für Entladungen in gasverdünnten Räumen, speziell für Röntgenröhren, unter Anwendung kleiner Induktorien; ein Induktor von 15 cm Funkenlänge mit einer für 30 cm bestimmten Röntgenröhre gestattete Durchleuchtung von Brustkorb und Becken erwachsener Personen; für Tesla-Versuche, Marconi'sche Funkentelegraphie, Hertz'sche Wellen u. s. w.; ferner für Versuche mit Wechselstrom: schaltet man an 110 Volt den Unterbrecher mit der primären Wicklung eines Wechselstrom-Transformators mit dem Uebersetzungsverhältniss 1 : 10 (Fig. 10), so erhält man statt 1100 Volt 2200, die mit gleichem Transformator herabtransformirt 220 Volt ergeben, in Analogie zu dem in Fig. 9 dargestellten Fall. — Die Unterbrecher werden von der Firma F. Ernecke-Berlin angefertigt.

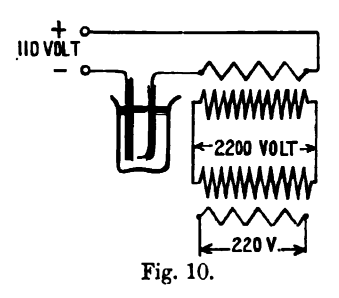


Fig. 10.

Hieran schliessen P. Spies und A. Wehnelt[1] einige theoretische Erörterungen über den elektrolytischen Unterbrecher. Schaltet man in den Stromkreis Selbstinduktionen, so nimmt mit der Zunahme derselben die Unterbrechungszahl ab. Um die hieraus zu schliessende oscillatorische Natur der Entladungen zu beweisen, wurde die voltametrisch gemessene Stromstärke mit der kalorimetrisch gemessenen (Hitzdrahtvoltameter) verglichen, und es zeigte sich, dass bei weniger als 100 Unterbrechungen erstere nur 2,4 %, bei circa 1000 Unterbrechungen 22 % kleiner ist als letztere. Es kann in beiden Fällen kein sinusartiger Gleichstrom sein, da dann die Abweichung hätte 10 % betragen müssen, sondern bei der kleinen Unterbrechungszahl müssen horizontale Stücke in der Stromkurve auftreten, bei der grösseren muss jedoch ein Rückstrom eintreten; letzteres lässt sich vielleicht auch daraus schliessen, dass ein gleichzeitig eingeschaltetes Ampèremeter mit dünnem Eisenkern beim Maximum 10 % von dem Voltmeter abweicht. Die Wirkungen der Selbstinduktion werden durch einige Versuche klar zu stellen gesucht. Zur Erklärung des Vorganges nehmen Verfasser abnorme Kapazitätserscheinungen an, eine Annahme, welche A. Wehnelt in einer späteren Arbeit[2] wieder fallen lässt.

Letztere enthält einige weitere Beobachtungen. Einfluss der Selbstinduktion. Ist die aktive (d. h. die kleine) Elektrode positiv, so ist das Vorhandensein einer Selbstinduktion, z. B. eines

1) Verhandl. d. Deutsch. Phys. Gesellsch. **1**. 53—59.
2) Wied. Ann. **68**. 233—272.

Induktoriums, Bedingung für die Unterbrechungserscheinungen; ohne Selbstinduktion wird der Draht glühend und der Strom ist kontinuirlich. Ist sie negativ, so ist die Unterbrechung mit und ohne Selbstinduktion vorhanden, aber lange nicht in dem Maasse, wie im anderen Falle mit Selbstinduktion. Die Grösse der Selbstinduktion ist von Einfluss auf die Unterbrechungszahl (Tonhöhe), diese steigt mit abnehmender Selbstinduktion. Die stroboskopisch gemessenen Unterbrechungen waren z. B. bei einer Funkenlänge von 3 cm 2000, von 50 cm nur 200 pro Sekunde. — Als Elektrolyten verwendet man am besten Schwefelsäure von einer Dichte von 1,16 bis 1,2, andere Lösungen, wie Natronlauge, Soda, Pottasche, Kalilauge, funktionirten zwar auch, aber nicht so gut. Anderes Anodenmaterial als Platin ist nicht gut anwendbar, weil es zu leicht mechanisch zerstört wird. Das Material der negativen Elektrode ist belanglos, Bleiplatten wirken ebenso gut wie Platinplatten. Die Temperatur hat bis 70° keinen Einfluss, von da ab verringert sich die Funkenlänge; beim Siedepunkt hört der Unterbrecher völlig auf zu funktioniren. Die Unterbrechungszahl steigt mit abnehmendem Druck. Bei einer genaueren stroboskopischen Beobachtung der Vorgänge an der aktiven Elektrode mit Hilfe eines Projektionsapparates zeigte sich, dass sich zunächst eine langsam wachsende Gashülle an derselben ausbildete, in der man lebhafte wirbelnde Bewegungen wahrnahm, dass diese zu einer gewissen Grösse wuchs, um dann plötzlich und explosionsartig auseinander geschleudert zu werden. Bei der spektroskopischen Untersuchung der leuchtenden Gashülle nahm man, wenn die aktive Elektrode negativ war, das Wasserstoffspektrum, die Natriumlinie (aus dem Schmelzglase vermuthlich) und einige andere helle Linien, wahrscheinlich des Platins, wahr; Sauerstofflinien waren nicht zu entdecken. Das Gas wurde analytisch untersucht. a) Aktive Elektrode positiv: An der negativen Elektrode Wasserstoff, an der aktiven positiven ein schwach explosives Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff. Letzterer überwog. Bei steigender Spannung wurde das Gas immer explosiver, der Sauerstoff tritt immer mehr gegen das Knallgas zurück. b) Aktive Elektrode negativ: An der positiven Elektrode reiner Sauerstoff; an der aktiven negativen Wasserstoff und sehr wenig Knallgas.

Die darauf folgende Untersuchung über die Stromkurven des Unterbrechers bezieht sich auf den Unterschied der Kurven bei negativer und positiver aktiver Elektrode, den Einfluss von Eisenkernen, Rückwirkung von sekudären Spulen auf die Kurvenform, Einfluss von Kapazitäten an den Klemmen des

Unterbrechers, Einfluss von Selbstinduktion und Kapazität, und Einfluss des Druckes. Die Regelmässigkeit und Exaktheit der Kurven, wenn die aktive Elektrode Anode ist, ist überraschend. Sie steigen langsam, um dann plötzlich abzufallen. Ist ein Eisenkern vorhanden, so ist der Abfall nicht ganz so schnell. Ist die sekundäre Spule unbelastet, so zeigt Fig. 11 das Bild der Kurve, ist sie mit 10 cm Funken belastet, Fig. 12, ist sie mit 1 cm Funken belastet, Fig. 13,

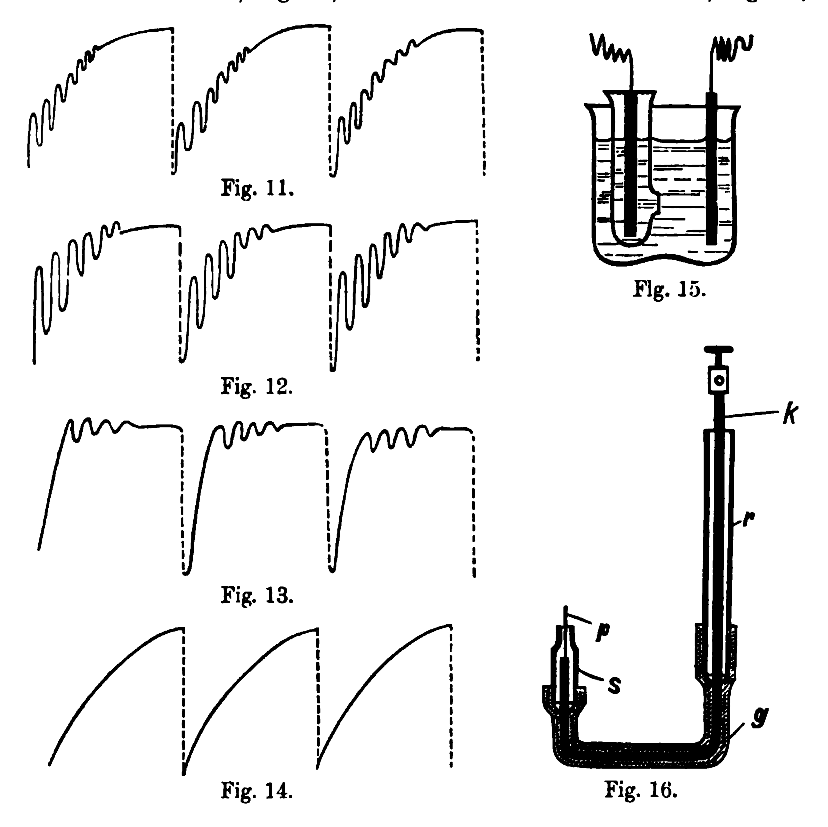


Fig. 11.

Fig. 12.

Fig. 13.

Fig. 14.

Fig. 15.

Fig. 16.

und ist sie kurzgeschlossen, so lassen die Kurven keine Schwingungen erkennen, d. h. sie sind denen ohne Sekundärspule gleich (Fig. 14). Ferner zeigte die Untersuchung, dass die explosionsartigen Lichterscheinungen mit dem Abreissen der Kurven exakt zusammenfallen.

Die Erklärung des Vorganges ist folgendermaassen: Wegen der Selbstinduktion steigt der Strom nur langsam an. Zunächst wird Sauerstoff entwickelt, sodann durch die Wärme Wasserdampf, der durch weitere Erwärmung zerlegt wird und Knallgas bildet. Dadurch ist die Gasmenge so angewachsen, dass der Kontakt völlig unterbrochen wird, und es entsteht der Eröffnungsfunken, der den starken Licht-

schein hervorruft. Die Gase explodiren resp. entweichen, der Strom kann wieder beginnen, und das Spiel beginnt von Neuem. Diese Ansicht wird dadurch bestätigt, dass der Platindraht frei in einem mit einem Loch versehenen Reagenzglas stehen kann (Fig. 15) und dass trotzdem der Strom exakt unterbrochen wird und die Unterbrechung an der Stromverengungsstelle, dem Loch, stattfindet.

Verfasser beschreibt folgende Konstruktion als die von ihm als die praktischste befundene: Ein zweifach gebogener starker Kupferdraht k (Fig. 16) trägt an dem einen Ende eine Klemmschraube, an dem anderen kürzeren einen angelötheten Platindraht p. Der über die Kniee gezogene, gut schliessende Gummischlauch g fasst an dem längeren Ende eine Glasröhre r, um den Kontakt der Flüssigkeit mit k zu verhindern, an dem kürzeren Ende eine ausgezogene Glasröhre s, deren Länge die Länge der in die Flüssigkeit hineinragenden aktiven Platinspitze bestimmt. Ein zweites Modell gestattet, die Länge der aktiven Elektrode mittels Schrauben fein zu verstellen.

Das letzte Kapitel der Arbeit handelt über die Verwendbarkeit. Es enthält: Anwendung für Erregung von Induktorien, Erscheinungen bei der Entladung in Luft von Atmosphärendruck, Erscheinungen in gasverdünnten Räumen, Verwendung zur Erzeugung von Röntgenstrahlen, Anwendung für Erzeugung von Metallspektren, Anwendung zur Ozonerzeugung, Verwendung für Tesla-Versuche, Anwendung für Telegraphie noch Marconi, Anwendung zu den Versuchen von Elihu Thomson, Versuche mit Transformatoren.

Der Arbeit des Erfinders folgen zwei Abhandlungen von H. Th. Simon: Wirkungsgesetz des Wehnelt-Unterbrechers, und: Ueber eine Abänderung des Wehnelt'schen Stromunterbrechers.[1] Die Erklärung des Vorganges, die Simon giebt, deckt sich mit der oben auseinandergesetzten Auffassung des Erfinders. Verfasser hat die Funkenanzahl mit Hilfe einer an einem Pendel hängenden und mit bekannter Geschwindigkeit schwingenden photographischen Platte gemessen. Es zeigte sich, dass mit einem und demselben Unterbrecher immer dieselbe Unterbrechungszahl erhalten wird, sobald immer dieselbe Stromstärke durch den Apparat geht, d. h. dass bei demselben Unterbrecher die zu einer Unterbrechung erforderliche Stromarbeit immer dieselbe ist. Durch in Kürze nicht wiederzugebende mathematische Ableitungen kommt Verfasser zu der Gleichung:

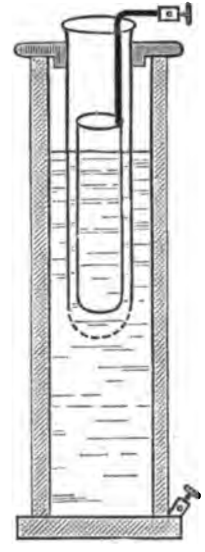
---

1) Wied. Ann. **68**. 273—293, auch Nachr. der kgl. Ges. d. Wissensch. Göttingen **1899**, Heft 2 und Elektrotechnische Zeitschr. **1899**, 440—441.



$$T = \frac{3}{2} \frac{L\omega}{k} + \frac{C_1 k}{E^2 \omega} + C_2,$$

worin T die Unterbrechungszeit, L die Selbstinduktion des Schliessungskreises, ω die Anodenoberfläche, k eine Konstante, die den Widerstand W des Unterbrechers mit ω vergleicht $\left(W = \frac{k}{\omega}\right)$, E die Betriebsspannung und C_1 und C_2 Konstanten sind. Eine Tabelle, die die beobachteten Unterbrechungszeiten mit den nach obiger Formel berechneten zwischen $E = 60$ bis 140 wiedergiebt, zeigt gute Uebereinstimmung. Auf Grund der Anschauung über die Wirkungsweise kommt Verfasser zu folgenden Formen, die in der Elektrotechnischen Zeitschrift l. c. und in einer weiteren Arbeit[1]: Ein neuer Flüssigkeitsunterbrecher, beschrieben werden (vergl. auch Patentanmeldung vom 19. 4. 99). 1. Ein Bleistandgefäss bildet die eine Elekrode. In demselben befindet sich, an dem Ebonitdeckel hängend, ein unten mehrfach durchlöchertes Reagenzrohr, welches die andere Elektrode, einen Bleicylinder, enthält (Fig. 17). — 2. Ein parallelepipedischer Glastrog von 7×10 cm Fläche und ca. 25 cm Höhe wird von oben nach unten mitten durchschnitten und zwischen beide abgeschliffenen Hälften mittels Gummidichtung eine mit mehreren Durchbohrungen versehene Glasplatte gepresst; sie theilt das Gefäss in zwei Hälften, deren jede eine Bleielektrode enthält. — 3. Eine weniger praktische als interessante Form besteht aus zwei Standgefässen, die die Elektroden enthalten und mit einem umgekehrten U-Rohr verbunden sind; in letzterem, das ebenso wie die Standgefässe mit Schwefelsäure gefüllt ist, befindet sich oben eine Gasblase, die den Röhrenquerschnitt fast ausfüllt und so die Unterbrechungsstelle bildet. Bei Form 2 wurden, je nach der Temperatur, nur 56 bis 47 % der Gesammtenergie im Unterbrecher verbraucht.


Fig. 17.

Den Arbeiten von Simon widmet W. Ziegler einen Prioritätsnachruf (Bemerkung zur Abhandlung etc.[2]), in dem er bemerkt, dass er und Richarz schon früher die Erwärmung an den Elektroden konstatirt und gemessen haben (vergl. Jahrb. **4**. 31).

1) Wied. Ann. **68**. 860—868.
2) ib. **69**. 718—719.

Von den weiteren, den Unterbrecher behandelnden Arbeiten sei zuächst die von E. W. Caldwell[1] erwähnt, in der er vor Simon (allerdings nicht vor der Patentanmeldung) einen dem Simon'schen ganz ähnlichen Unterbrecher beschreibt. Daran schliessen sich Bemerkungen von Elihu Thomson, der sich der Auffassungsweise, dass die Verdampfung die Ursache der Unterbrechung sei, anschliesst.

A. Voller und B. Walter[2] sagen in einem späteren Heft von Wied. Ann. in einer ausgedehnten Arbeit dasselbe, was Wehnelt schon in seiner oben referirten Arbeit gefunden hatte. Das einzige Neue ist, dass sie das Licht genauer untersucht haben und ganz kurz erwähnen, dass das Spektrum Platinlinien, resp. die Linien des betreffenden Elektrodenmetalls nebst Wasserstofflinien enthält.

E. Lecher[3] beschreibt den Einfluss eines magnetischen Feldes auf das durch den Wehnelt-Unterbrecher am Induktorium erzeugte Funkenband und kommt zu dem Resultat, dass der Funke im magnetischen Felde sehr stark beweglich ist, und dass er ferner nur eine Stromrichtung hat, und zwar im Sinne der Unterbrechung des Primärstromes; es wirkt also nur die Unterbrechung des Interruptors.

Weitere Arbeiten über den Wehnelt-Unterbrecher sind: E. Hospitalier[4]: Vortheile desselben für Röntgen-Versuche, Telegraphie ohne Draht, Zündung bei Gasmotoren, elektrische Schweissungen ohne Wechselstrom mit Hilfe von Transformatoren. H. Pellat[5]: Anwendung der Induktionsgesetze. Derselbe[6]: Nach Kurzschluss des Induktoriums spricht der Unterbrecher von selbst nicht wieder an. A. Blondel[7] kommt auf die erste Erklärung vom Erfinder zurück: Ueberladung des Kondensators. L. Kallir und Fr. Eichberg[8]: Bei derjenigen Phase, wo die aktive Elektrode negativ ist, finden zuerst Unterbrechungen statt, wenn ein Widerstand in der Primärspule verringert wird. Später treten sie auch in der anderen Phase auf, und diese sind vollkommener. A. Le Roy, Ueber den Einfluss des Druckes etc.[9] Sowohl Vermehrung wie Verminderung des Druckes verhindert die Thätigkeit, da im ersten Falle die Gase nicht wieder den Kontakt freigeben, im zweiten

1) Electr. Review vom 3. Mai 1899.
2) Wied. Ann. **68**. 526—552.
3) ib. **68**. 623—628.
4) La Nature **27**. 323.
5) Compt. rend. **128**. 732—734.
6) ib. **128**. 815—817.
7) ib. **128**. 877—879.
8) Zeitschr. f. Elektrot. Wien **1899**. 5.
9) Compt. rend. **128**. 925.

Falle die Erwärmung vermindert wird. P. Bary[1]: Einfluss der Selbstinduktion. J. Carpentier[2]: Veranlasst durch Beobachtungen von Armagnat, dass der Unterbrecher bei geringeren Spannungen arbeitet, wenn er erwärmt ist, giebt Verfasser dem Gefäss einen Wärmeschutz. H. Armagnat[3]: Nach Beschreibung anderer Unterbrecher beleuchtet Verfasser die Vorzüge des Wehnelt'schen. Energieverlust 80 %. Derselbe[4] wendet sich gegen die Kondensatorerkärung. d'Arsonval[5]: Ausführliche Beschreibung der Herstellung und Wirkungsweise. J. Macintyre[6]: Vorzüge für Röntgen-Versuche. R. J. Strutt[7]: Prioritätserklärung für Spottiswoode. W. Webster[8]: dito für sich selber. E. Thomson: Benutzung von Wechselstrom, Parallelschaltung mehrerer Unterbrecher, Einfluss der Selbstinduktion, Betrieb von Transformatoren, Anstellung seiner Abstossungsversuche mit dem Unterbrecher. B. Walter[9]: Nichts Neues. A. G. Rossi[10]: Der Platindraht wird an einen Kupferdraht angelöthet und zum grössten Theil von einer den Elektrolyten bedeckenden Oelschicht geschützt. Die Länge des aus der Oelschicht in den Elektrolyten ragenden Platinstückes kann so leicht regulirt werden, auch wird die Heftigkeit der Gasentwicklung durch die Oelschicht beschränkt. Anode ist eine Kühlschlange aus Bleirohr. Ferner findet Verfasser, dass der Funke an der Elektrode durch ein zur Richtung des Stromes senkrechtes Magnetfeld gewissermaassen fortgeblasen und dadurch eine raschere Wiederherstellung des Stromes erreicht wird. Temperatureinfluss. H. Dufour[11]: Einige Versuche. F. Lagrange[12]: Bei guter Wärmeableitung ist auch die negative Elektrode als aktive Elektrode zu benutzen. A. A. C. Swinton[13]: Ein Glasgefäss mit einer Bleiplatte enthält einen hohlen Glascylinder, ebenfalls mit einer Bleiplatte. Der Cylinder ist unten geschlossen, enthält aber ein Loch, das durch einen verschiebbaren konischen Glasstab mehr oder weniger verschlossen werden kann, so dass eine grosse Vari-

1) Compt. rend. **128**. 925—927.
2) ib. **128**. 987—988.
3) L'éclair. electr. **19**. 41—46.
4) Compt. rend. **128**. 988—990.
5) ib. **128**. 529—532 und Journ. d. phys. 8. 206—209.
6) Nature **59**. 438—439.
7) ib. **59**. 510.
8) ib. **59**. 510.
9) Fortschr. aus d. Gebiete d. Röntgenstr. **2**. 4.
10) Atti R. Acc. delle Science Torino **34**. 12 ff.; Il nuov. Cim. (4) **10**. 199—201.
11) Arch. Gén. **7**. 421—429.
12) Compt. rend. **128**. 1224—1225.
13) Electrician **43**. 332—333.

irung von Unterbrechungszahl und Stromstärke möglich wird. W. J. Humphreys[1] giesst auf die Schwefelsäure Paraffinöl, um das Spritzen zu verhindern. Beste Spannung 75 Volt. Dugald C. Jackson[2] macht darauf aufmerksam, dass eine ähnliche Vorrichtung bereits 1884 von einem Russen[3] beschrieben sei. E. Ruhmer[4] führt eine Reihe von Versuchen an, die beweisen, dass die Dampf- und Knallgasbildung die Ursache der Unterbrechungen ist. Beweis dafür ist, dass bei Durchschlagen der Dampfschicht durch den Funken einer Leydener Flaschenanordnung die Unterbrechungen sofort auftreten.

Der mechanische Unterbrecher für Laboratorien, den F. Dessauer[5] beschreibt, benutzt nicht, wie der Wagner'sche Hammer, nur den einen Todtpunkt der Schwingung einer Feder, sondern alle beide. Um die gewöhnliche Frequenz des einfachen Platinunterbrechers zu erreichen, braucht der Apparat nur halb so schnell zu schwingen, wodurch ein längerer Kontakt, d. h. längere Funken und grössere Intensität erzielt werden. Durch die Vertheilung der Abnutzung auf zwei Stellen ist auch grössere Haltbarkeit erreicht. Schwingt die Feder ebenso schnell wie beim alten Unterbrecher, so erhält man doppelte Funkenmengen.

Ein von M. Levy[6] konstruirter Universal-Quecksilberunterbrecher soll dem Wehnelt'schen an Wirkung völlig gleichkommen und bei geringstem Energieverbrauche bei den verschiedensten Induktorium-Konstruktionen die höchste erreichbare Funkenlänge erzeugen. Eine sich drehende Welle spritzt durch eine kleine Düse Quecksilber in feinem Strahl. Der Welle gegenüber liegt ein Metallkranz, der an seinem unteren Ende Zacken und Aussparungen trägt. So lange das Quecksilber eine Zacke trifft, ist der Strom geschlossen, trifft es eine Aussparung, so findet Unterbrechung statt. Dadurch, dass die Zacken sich nach einer Seite hin verbreitern und der Metallkranz der Höhe nach verstellbar ist, kann die Dauer des Stromschlusses gegenüber der der Unterbrechung variirt werden. In der normalen Ausführung kann man die Unterbrechungszahl zwischen 300 und 24 000 variiren, doch lassen sich leicht Unterbrecher für noch höhere Zahlen konstruiren.

Auf die praktische Verwendbarkeit semipermeabler

1) Physic. Review **9**. 30—40.
2) Electrician **43**. 277.
3) ib. **14**. 133 (1884).
4) Electrot. Zeitschr. **20**. 456—458.
5) Zeitschr. f. Elektrochem. **5**. 357 und Fortschritte aus dem Gebiete der Röntgenstrahlen **2**. 150—154.
6) Elektrotechn. Zeitschr. **20**. 717—718.

Wände weist B. Moritz[1] hin. Membranen von Ferrocyankupfer, -zink und -quecksilber sind bei 25° oft Tage lang stabil, und zwar um so stabiler, je niedriger die Temperatur ist. Sie sind z. B. für die Wasserentziehung des Leims mit Hilfe konzentrirter Magnesiumchloridlösungen verwendbar, da sie für letzteres undurchlässig sind.

Etwas ganz Selbstverständliches ist die von Kähler und Martini[2] beschriebene Rührelektrode, eine Elektrode, die durch äusseren Antrieb bewegt wird.

Eine praktische Vorrichtung, das oft sehr ärgerliche Abbrechen von eingeschmolzenen Platindrähten zu verhüten, beschreibt W. Palmaer.[3] An der Stelle, wo der Platindraht eingeschmolzen ist, wird ein Glasröhrchen angeschmolzen, und dieses zur Herstellung des Kontaktes mit Quecksilber gefüllt. Das Röhrchen wird je nach der Lage des Platindrahtes gebogen, wie die Fig. 18—20 zeigen.

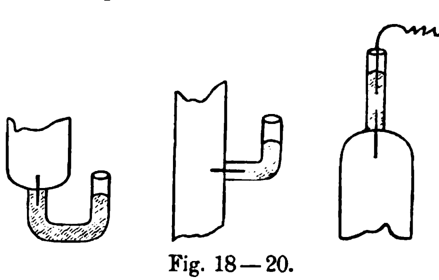


Fig. 18—20.

Ein neues Material für Widerstände beschreibt W. C. Heraeus[4]. Versuche, durch Legiren von Platin mit anderen Metallen Stoffe von erheblich geringerer Leitfähigkeit herzustellen, gelangen nicht. Wohl aber konnte man durch Mischungen von pulverförmigem Platin mit nicht leitendem Material wie Thon und dergl. leitende Körper erhalten, wenn dieselben so stark erhitzt wurden, dass sie zu schmelzen begannen. Man konnte zu sehr geringem Gehalt an Platin herabgehen (bis 10 %), ohne dass die Masse ihre Leitfähigkeit verlor. Es kann dies nur darauf beruhen, dass die Masse in leitendes Platinsilicium übergeht. Die Masse hat bis zu gewissen Temperaturen einen positiven Temperaturkoëffizienten des Widerstandes, bei sehr starker Erhitzung tritt ein Umschlag ein, der Widerstand nimmt wieder ab. Wodurch diese Erscheinung hervorgerufen wird, ist eine offene Frage. Die Masse kann als glasurartiger Ueberzug auf Thon, Porzellan und dergl. erzeugt werden.

Die Unsicherheit der für Temperaturmessungen so wichtigen Thermoelemente bei hohen Temperaturen veranlasste L. Holborn und A. L. Day zu einer Untersuchung über Thermoelektrizität

1) Chem. Zeitung **23**. 400—401.
2) Zeitschr. f. angew. Chem. **1899**. 710.
3) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **32**. 2570—2575.
4) Zeitschr. f. Electroch. **6**. 43—45.

in gewissen Metallen[1]. Es sind Messungen veröffentlicht worden, nach denen es schien, als ob die Thermoelektrizität gewisser Metalle nicht dem Avenarius'schen Gesetz gehorche, nach welchem die elektromotorische Kraft eines Thermoelementes eine parabolische Funktion der Temperatur sein soll. Vorliegende Messungen, die in der Reichsanstalt ausgeführt sind, zeigen jedoch, dass das Gesetz von Avenarius so genau richtig ist, dass man eine physikalische Veränderung oder Gasabsorption an den Stellen annehmen muss, wo Abweichungen vorliegen. Die zu untersuchenden Metalle wurden mit Platin zu einem Thermoelement vereinigt und die elektromotorischen Kräfte bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Temperaturen wurden mit einem, an einem Wasserstoffthermometer geaichten Platin-Platinrhodium-Element bestimmt. Alle Metalle gehorchen in gewissen Grenzen der Gleichung

$$e = -a + bt + ct^2,$$

in der e die elektromotorische Kraft, t die Temperatur und a, b und c den Metallen eigenthümliche Konstanten sind. Verfasser veröffentlichen eine Tabelle, in der die Konstanten für die einzelnen untersuchten Themoelemente und die Temperaturen, zwischen denen die Formel Gültigkeit hat, angegeben sind.

Gleichzeitig tabellirt sind für die Temperaturen von 0° bis 1300° die Abweichungen der aus den von 50 zu 50° angestellten Messungen berechneten Temperaturen von den durch das Normalthermoelement bestimmten. In dem angegebenen Intervall liegen die mittleren Fehler um 1° herum.

Element	a	$b \cdot 10^2$	$c \cdot 10^4$	Giltigkeitsbereich der Formel; Grad
Au-Pt	388	892	83,4	300—1050
Ag-Pt	0	589,1	132,0	0—950
Rh-Pt	228	734,4	66,8	250—1300
Ir-Pt	84	670,0	60,0	100—1200
90 Pt, 10 Ru-Pt	367	923	15,6	300—1300
90 Pt, 10 Pd-Pt	0	216	44	0—300
"	330	447,6	1,6	300—1200
10 Pt, 90 Pd-Pt	0	—211	28	0—350
"	—596	—572	82	600—1200
Pt-Pd	0	500	44	0—350
"	0	330	81	600—1300

1) Am. Journ. science 8. 303—308 und Vortrag vor der kgl. Akad. der Wissensch. Berlin, 20. Juli.

Konstitution und Leitfähigkeit.

Theoretisches.

Verdünnungsgesetz. — Bekanntlich stehen sich für die Beziehung zwischen dem Dissociationsgrad und der Verdünnung eines Elektrolyten drei Gleichungen gegenüber, die von Ostwald:

$$K_1 V \cdot (1 - a) = a^2,$$

die von Rudolphi:

$$K_2 \sqrt{V} \cdot (1 - a) = a^2$$

und die von van't Hoff:

$$K_3 V \cdot (1 - a)^2 = a^3;$$

in den drei Gleichungen bedeutet a den Dissociationsgrad, V die Verdünnung und K_1 K_2 K_3 sind Konstante. Die erstere, auf Grund des Massenwirkungsgesetzes abgeleitete, also theoretisch begründete Formel gilt nur für schwache Elektrolyte, bei den starken Basen, Salzen und Säuren schliesst sich die Formel den beobachteten Werthen nicht an, sondern K_1 wächst mit der Konzentration. Vielleicht giebt in diesen Fällen die Leitfähigkeitsmessung kein ganz genaues Maass für die Dissociation (Nernst, Theor. Chem., 2. Aufl., S. 466). In den beiden letzteren, empirisch gefundenen Formeln ist K konstant für starke Elektrolyte, und zwar besser in der van't Hoff'schen Gleichung als in der von Rudolphi. Doch scheint auch in ersterer der Exponent von a nicht für alle Elektrolyte gleich zu sein, sondern zwischen 2,8 und 3,2 zu variiren.

Im Vordergrund des Interesses steht die Frage nach der theoretischen Begründung der van't Hoff'schen Formel, aus welcher Kohlrausch die Beziehung

$$\frac{c_i^3}{c_s^2} = \text{konst.}$$

ableitete (c_i ist die Konzentration der dissociirten, c_s die der nicht dissociirten Moleküle), die jedoch auch nicht mehr für sehr starke Konzentrationen giltig bleibt.

F. Barmwater hat nun in einer Arbeit Ueber das Wesen des osmotischen Druckes[1] eine Formel für die Dissociation von Elektrolyten entwickelt, die für verdünnte Lösungen mit der Kohlrausch'schen Gleichung identisch ist. Die Leitfähigkeit k eines Elektrolyten ist nach Kohlrausch gleich der Summe der Leitfähigkeiten u und v von Anion und Kation

$$k = u + v.$$

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 28. 131—134.

Die Anzahl der Moleküle von m Grammäquivalenten, in einem Liter befindlich, sei $m \cdot N$, davon $m \cdot N_2$ dissociirte und $m \cdot N_1$ undissociirte. Die Elektrizitätsmenge pro Ion sei ε, die Geschwindigkeit der Ionen U und V, der Spannungsabfall pro cm F, dann ist

$$aF \cdot k = aF \cdot (u + v) = mN_2 \varepsilon \cdot (U + V),$$

worin a eine von den Einheiten abhängige Konstante ist. Setzen wir statt k die molekulare Leitfähigkeit $\mu \cdot m = k$, so ist $\left(\frac{a}{\varepsilon} = b \text{ gesetzt}\right)$

$$bF \cdot \mu = N_2 \cdot (V + U).$$

Ist K die Kraft, die auf die Ionen wirkt, so dass $K = \text{konst.}\, F$, so haben wir $\left(d = \frac{\text{konst.}}{b} \text{ gesetzt}\right)$

$$K = \frac{d}{\mu} \cdot N_2 \cdot (U + V).$$

Da die Ionen keine Beschleunigung erleiden, muss diese Kraft für die Ueberwindung des Reibungswiderstandes gebraucht werden, der sich aus der Reibung gegen die Flüssigkeit und der durch die Zusammenstösse der Ionen untereinander entstandenen Reibung zusammensetzt.

Unter der Annahme, dass die Ionen Kugeln sind, leitet Verfasser für verdünnte Lösungen die Gleichung ($g = \text{konst.}$)

$$\mu_\infty = \mu + g \sqrt[3]{\frac{\mu}{v}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

ab. Da $\sqrt[3]{\mu}$ nur wenig mit der Verdünnung v variirt, wenn diese gross ist, resultirt die Kohlrausch'sche Gleichung

$$\mu = \mu'_\infty - \frac{c}{\sqrt[3]{v}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Die Gleichung des Verfassers lautet umgeformt für den Dissociationsgrad x ($K = \text{konst.}$)

$$\frac{1 - x}{\sqrt[3]{\frac{x}{v}}} = K.$$

Verfasser vergleicht seine und die Kohlrausch'sche Gleichung mit den Beobachtungen an KCl und NaCl. Zwischen den Verdünnungen 500 und 10 stimmen beide mit denselben gut überein. Die Abweichungen bei grösseren Verdünnungen als 500 (die beobachteten Werthe sind hier immer kleiner als die berechneten) und bei grösseren Konzentrationen als 10 zeigen einen deutlichen Gang, doch versagt die Kohlrausch'sche Gleichung beim Wachsen der Konzentration früher als die von Barmwater. Verfasser giebt eine

Tabelle der Werthe μ_∞ und g für seine Formel (1), die aus den Messungen an zwei Verdünnungen, $v = 10$ und $v = 1000$, hergeleitet sind, sowie der Werthe μ'_∞ und c für Formel (2), die aus den Kohlrausch'schen Messungen nach der Methode der kleinsten Quadrate abgeleitet sind. Da diese Tabelle direkt für die Berechnung von Leitfähigkeiten verwendet werden kann, sei sie hier wiedergegeben.

	Barmwater		Kohlrausch	
	μ_∞	g	μ'_∞	konst.
KCl	1235,4	39,98	1235,4	409,59
NaCl	1049,92	41,81	1048	402,77
NH_4Cl	1235,82	42,78	1232	419,46
LiCl	964,2	44,37	961,48	404,42
$^1/_2 BaCl_2$	1162,2	68,22	1151,1	651,3
$^1/_2 ZnCl_2$	1063,3	69,47	1055,1	635,55
KJ	1241,7	36,38	1242,8	378,55
KNO_3	1238,5	55,36	1239,4	551,14
$NaNO_3$	991,6	40,24	987,4	362,8
$AgNO_3$	1122,1	52,96	1121,6	502,7
$^1/_2 BaNO_3$	1148,8	93,18	1133	825,52
$^1/_2 K_2CO_3$	1329,2	101,3	1305,7	964
$^1/_2 Na_2CO_3$	1153,9	115,5	1130,2	1006,1
$KClO_3$	1152,4	49,81	1152,8	479,66
$^1/_2 K_2SO_4$	1303,8	90,88	1288,1	869,96
$^1/_2 Na_2SO_4$	1080,8	82,82	1069,5	749,12
$^1/_2 Li_2SO_4$	992	88,92	978,5	745,35
$^1/_2 MgSO_4$	1105,7	174,6	1024,8	1288,7
$^1/_2 ZnSO_4$	1106,2	192,6	1010,4	1345,6
$^1/_2 CuSO_4$	1156	210	1034	1448
$^1/_2 H_2SO_4$	3730	2776	3635	3446,9
HCl	3515	39,38	3533	578,41
HNO_3	3534	45	3531	659,3
KOH	2248,7	45,03	2244	554,6
CH_3COOK	958,7	40,81	959	376,2

In einer späteren Arbeit: Ueber das Leitvermögen der Gemische von Elektrolyten[1] wendet F. Barmwater seine Gleichung auf Gemische von m_1, m_2 . . . m_n Aequivalente der gemischten Substanzen an und bekommt für die Leitfähigkeit k

$$k = m_1 x_1 \mu_{\infty 1} + m_2 x_2 \mu_{\infty 2} \; . \; . \; . + m_n x_n \mu_{\infty n},$$

woraus die Dissociationsgrade x nach den Formeln

$$1 - x_1 = k_1 \sqrt[3]{m_1 + m_2 + \ldots m_n}$$
$$1 - x_2 = k_2 \sqrt[3]{m_1 + m_2 + \ldots m_n}$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$1 - x_n = k_n \sqrt[3]{m_1 + m_2 + \ldots m_n}$$

1) Zeitschr. f. phys. Chemie 28. 424—430.

zu berechnen sind. Die Werthe für k sind aus obiger Tabelle zu ermitteln. Vergleiche der an einigen Lösungsgemischen angestellten Messungen mit den Ergebnissen dieser Formel zeigen für verdünnte Lösungen eine vorzügliche Uebereinstimmung.

Eine zweite interessante Frage über die Verdünnungsgesetze betrifft den Exponenten von a in der van't Hoff'schen oder von c_i in der Kohlrausch'schen Gleichung

$$\text{konst.} = \frac{c_i^{1,5}}{c_s};$$

mit derselben beschäftigte sich W. D. Bancroft (The dilution law[1]) und fand, dass es nöthig ist, den Exponenten für die verschiedenen Elektrolyte einzeln zu berechnen. Für schwache Säuren ist er dem Ostwald'schen Gesetze gemäss gleich 2, bei starken Elektrolyten variirt er um 1,5 herum, so dass man überhaupt keinen prinzipiellen, sondern nur einen graduellen Unterschied zwischen starken und schwachen Elektrolyten machen kann. Es würde also das allgemeine Verdünnungsgesetz, von dem die Gesetze von Ostwald und Kohlrausch Spezialfälle sind, lauten

$$K = \text{konst.} = \frac{c_i^n}{c_s};$$

n variirt zwischen 2 und ca. 1,3. Trägt man $^1/_3 \log c_i$ als Abscisse, $^1/_3 \log c_s$ als Ordinate ab, so müssen, wenn die Elektrolyte diesem Gesetz gehorchen, sämmtliche Werthe auf einer geraden Linie liegen, deren Neigung gegen die Abscisse den Werth n bestimmt. Verfasser hat für mehrere Elektrolyte die Konstante K und den Exponenten n für 18° bestimmt, die mit den beobachteten Werthen übereinstimmende Resultate von der daneben verzeichneten Konzentration (m) ab bis zur unendlichen Verdünnung ergeben.

für	n	k	m
KCl	1,36	2,63	3,3 norm
NaCl	1,48	1,514	1
LiCl	1,45	1,46	0,3
NH_4Cl	1,48	1,70	0,2
KJ	1,38	2,7	5
KNO_3	1,47	1,5	0,5
$NaNO_3$	1,44	1,51	0,5
„ oder	1,40	1,78	0,2
$AgNO_3$	1,55	1,07	1
HCl	1,4	4,1	0,5
KOH	1,4	3,05	1

1) Zeitschr. f. phys. Chemie **31** (Jubelband). 188—196

Man sieht, dass die Uebereinstimmung für KJ und KCl für einen sehr grossen Bereich gut ist; für diese sind nun aber auch die Ueberführungszahlen nach den vorliegenden Messungen unabhängig von der Konzentration. Für die übrigen Salze wird bei zu grossen Konzentrationen die Dissociationskonstante kleiner, für NH_4Cl jedoch grösser; für sie variiren (ausser für NH_4Cl) auch die Ueberführungszahlen mit der Konzentration. Die Berechnung der Dissociation aus den Leitfähigkeitswerthen ist aber nur exakt, wenn dies nicht der Fall ist, so dass der Satz von Nernst, dass die Leitfähigkeit kein genaues Maass für die Dissociation ist, bestätigt erscheint.

Eine dritte interessante, hierher gehörige Frage, deren Beantwortung für den Vergleich der drei Formeln von grosser Wichtigkeit ist, ist die von S. Arrhenius in Angriff genommene Frage über die Aenderung der Stärke schwacher Säuren durch Salzzusatz[1]. Wenn man ein Salz einer starken Säure und Basis, wie Chlornatrium, zu einer Lösung von einer schwachen Säure, wie Essigsäure, setzt, und die Stärke der Säure mit Hilfe der Geschwindigkeit einer katalytischen Reaktion bestimmt, so findet man, dass die Wirkung der schwachen Säure zunimmt. Dies lässt sich dadurch erklären, dass sich durch Umsetzung eine stärkere Säure (Chlorwasserstoff) bildet und dass das anwesende Salz in der als Salzwirkung bekannten Weise die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigt.

Diese beiden Wirkungen sind in verdünnten Lösungen recht unbedeutend, und es ist nicht schwer, eine Korrektion für dieselben anzubringen. Wenn man aber Versuche mit grossen Verdünnungen einer schwachen Säure anstellt, findet man, trotz der genannten Korrektionen eine nicht unbeträchtliche Zunahme der Stärke.

Die Ermittelung der Neutralsalzwirkung geschah durch Messung der invertirenden Wirkung des Chlorkaliums auf Rohrzucker, die Berechnung der Zunahme der Wasserstoffionenkonzentration durch den Umsatz zwischen Säure und Salz nach der Regel des Verfassers, dass der Dissociationsgrad nur von der Totalanzahl Ionen im Liter abhängig ist; die Regel von Noyes für die Berechnung ist nicht anwendbar, da sie auf der Annahme der Geltung des Verdünnungsgesetzes beruht. Die nach Abzug dieser Korrektionen noch verbleibende Erhöhung der Inversionsgeschwindigkeit, d. h. der Stärke der Säuren ist für alle Neutralsalze des Typus NaCl gleich gross und ergiebt sich für n.-normalen Salzzusatz und 0,025 normale Essigsäure

$n =$	$^1/_8$	$^1/_{20}$	$^1/_{40}$	$^1/_{50}$	$^1/_{80}$	$^1/_{160}$
zu	1,180	1,132	1,087	1,078	1,038	1,030.

1) Zeitschr. f. Elektroch. **6.** 10—11 u. Zeitschr. f. phys. Chemie **31.** (Jubelband) 197—229.

Dieser Einfluss kann nur eine Dissociationserhöhung der Essigsäure durch die blosse Anwesenheit der Neutralsalze sein. Das van't Hoff'sche Verdünnungsgesetz unterscheidet sich von dem Ostwald'schen dadurch, dass zu der Konstanten ein Faktor hinzutritt, der aus einer Potenz der Ionenkonzentration besteht

$$\frac{C_i^2}{C_s} = (C_i)^a \cdot K.$$

Man kann dies so auffassen, als wenn durch den Zusatz des Salzes zu einer Lösung desselben Salzes die Konstante proportional einer Potenz der Ionenkonzentration erhöht wird, und zwar ist diese Potenz für die starken Säuren HCl, HBr, HJ, $HClO_3$, $HClO_4$, $HBrO_3$ nahe gleich 0,5, für Phosphorsäure 0,4, für Ameisensäure 0,09 und für Essigsäure nahe gleich 0. Die Erhöhung der Konstanten einer schwachen Säure durch Salzzusatz lässt sich durch eine Gleichung ausdrücken, die formell der obigen völlig gleich ist, nur ist die Potenz hier eine andere, sie ist um so höher, je stärker der Elektrolyt ist und je grösser der Salzzusatz. Die Zunahme der Stärke der schwachen Säuren ist nicht proportional dem Salzzusatz, sondern steigt langsamer.

Wahrscheinlich ist demnach das Verdünnungsgesetz von Ostwald für keinen Körper streng gültig, bei den schwächsten Säuren (und Basen) trifft es sehr nahe zu (innerhalb der Versuchsfehler), die Abweichungen steigen mit der Dissociationskonstanten der Säure (oder Basis) und werden für die stark dissociirten Körper (Salze, starke Säuren und Basen) am stärksten.

Bei den Leitfähigkeitsmessungen sehr verdünnter Lösungen bringt man bekanntlich die Leitfähigkeit des zur Lösung benutzten Wassers in Abzug. Diese wird zum allergrössten Theil der gelösten Kohlensäure eigen sein, einer Säure, die, noch bedeutend schwächer als die Essigsäure, vermuthlich sehr durch Neutralsalze in Bezug auf ihre Stärke beeinflusst wird. In diesem Sinne müssten also alle bisher angestellten Leitfähigkeitsmessungen umgerechnet werden, nachdem der Grad der Verstärkung durch Salzzusatz quantitativ ermittelt ist. Man würde so kleinere Werthe der Leitfähigkeiten für unendliche Verdünnung bekommen, als bisher angenommen, auch die Zunahme der Dissociationsgrade der Salze mit der Verdünnung würde kleiner werden, wodurch die mangelhafte Uebereinstimmung zwischen den durch Leitfähigkeitsmessungen und den durch Gefrierpunktsmessungen erhaltenen Dissociationsgraden zum Theil, vielleicht erheblich gebessert würde.

Zum Schluss behandelt Verfasser die Löslichkeitserniedrigung eines schwerlöslichen Salzes durch Zusatz eines seiner Ionen. Bei diesem Problem hat man zwei Annahmen gemacht, und zwar 1. dass der Gehalt des schwerlöslichen Körpers in der Lösung konstant und von der Zusammensetzung der Lösung unabhängig ist, und zwar hat man bei schwerlöslichen Elektrolyten die Konzentration des nicht dissociirten Theiles desselben als konstant angenommen; 2. dass der Dissociationsgrad des zugesetzten leichtlöslichen Salzes sich mit der Verdünnung in derselben Weise ändert, wie der des schwerlöslichen. Sieht man von der zweiten Grundannahme ab, die schon früher als nicht ganz zutreffend erkannt ist, so findet sich, dass auch die erste offenbar falsch ist. Verfasser hat die Löslichkeitsbeeinflussung verschiedener Silbersalze schwacher organischer Säure durch Zusatz des betreffenden Natriumsalzes quantitativ untersucht und findet, dass die Konzentration des undissociirten Theiles des schwerlöslichen Salzes in reinem Wasser zum Theil erheblich grösser ist als die Summe der Konzentrationen des dissociirten und des undissociirten Theiles nach Zusatz gewisser Mengen der Natriumsalze. Die Löslichkeit des undissociirten Theiles wird also durch den Salzgehalt ebenfalls herabgedrückt, und zwar am meisten durch die ersten Zusätze.

Im engen Zusammenhang hiermit stehen zwei Arbeiten von Hans von Euler, deren eine, Katalyse von Neutralsalzen[1], den Einfluss der Neutralsalze auf die Stärke der Säuren behandelt, und im nächsten Jahrbuch besprochen werden wird, sowie die Arbeit Dissociationsgleichgewicht starker Elektrolyte[2].

Euler wendet sich nach kurzer Litteraturübersicht gegen die von Jahn[3] geäusserte Ansicht, dass die Gleichung

$$a = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$$

nur dann streng sei, wenn die Ionen weit genug entfernt von einander sind, um sich nicht zu beeinflussen, und dass deshalb das Ostwald'sche Gesetz nur für schwache Elektrolyte experimentell prüfbar sei. Wenn diese Erklärung richtig ist, so müsste entweder die Zähigkeit des Mediums vom Salzgehalt abhängig sein, oder sich die reibende Oberfläche der Ionen, z. B. durch Konstitutionsänderungen, ändern. Ersteres ist nach Abegg im Bereich bis zu $^1/_5$ normalen Lösungen nicht merkbar, das Ostwald'sche Gesetz versagt aber bei

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **32**. 348—359 (1900).
2) ib. **29**. 603—612; Öfvers. a. K. Vetensk.-Acad. Förhandl. **1899** Nr. 2.
3) Jahrb. 5. 86 (1898).

schon viel kleineren Konzentrationen. Die Aenderung der Oberflächenreibung könnte nur durch Wasseranlagerung oder durch den Einfluss der Elektrostriktion erklärt werden; bei den fraglichen Konzentrationen ist aber die aktive Masse des Wassers konstant, d. h. proportional dem Dampfdruck, ebenso ist die Wirkung der Elektrostriktion nach den bisherigen Kenntnissen nicht gross genug. Verfasser stellt sich die Frage: Welche bisher nicht in Betracht gezogenenen Kräfte superponiren sich bei den Lösungen der starken Elektrolyte dem Massenwirkungsgesetz? Zunächst berechnet Verfasser die Exponenten n und Konstanten K der Formel

$$\frac{C_i^n}{C_s} = K$$

für verschiedene Elektrolyte nach der Methode der kleinsten Quadrate. Die mangelhafte Uebereinstimmung mit den Zahlen von Bancroft (S. 57) beweist die Unsicherheit derartiger Berechnungen.

Elektrolyt	Konstante	Exponent	Elektrolyt	Konstante	Exponent
KCl	2,360	1,418	$KClO_3$	1,298	1,522
$NaCl$	1,760	1,449	$KC_2H_3O_2$	0,927	1,645
$LiCl$	1,428	1,472	$NaC_2H_3O_2$ (Kohlrausch)	1,198	1,460
NH_4Cl	1,993	1,459	$NaC_2H_3O_2$ (Euler)	1,110	1,513
KJ	2,513	1,434	KOH	2,640	1,566
KNO_3	1,326	1,555	$NaOH$	2,225	1,517
$NaNO_3$	1,666	1,472	HCl	3,494	1,589
$AgNO_3$	2,205	1,573	HNO_3	2,077	1,740

Hierauf wird die Möglichkeit erwogen, ob bei der Anwesenheit grösserer Mengen von Ionen die Abweichung von der Proportionalität zwischen Konzentration und osmotischem Druck besonders stark seien, doch führten die betreffenden Berechnungen zu keinem befriedigenden Resultat. Verfasser hat die Ansicht ausgesprochen (S. 64), dass die Aenderung der Dielektrizitätskonstante der Lösung durch Salzzusatz, die ja für die Ionisation des Gelösten maassgebend ist, die Abweichung erklären könnte. Die Wirkung müsste aber mit steigender Temperatur zurückgehen, d. h. also auch die Abweichung vom Ostwald'schen Gesetz. Messungen ergaben

KCl	0°	. . . . $c_i^{1,434} = 2,4\ c_s$
„	70,5°	. . . . $c_i^{1,35} = 1,9\ c_s$
$AgNO_3$	18°	. . . . $c_i^{1,57} = 1,08\ c_s$
„	70,5°	. . . . $c_i^{1,5} = 1,01\ c_s$.

Die Exponenten ändern sich also wenig mit der Temperatur, woraus der Schluss zu ziehen ist, dass Aenderung der Polymerisation oder des Lösungsmittels die Abweichung vom Oswald'schen Gesetz nicht verschuldet. Auch die Berechnung der Aufeinanderwirkung der elektrostatischen Ladungen der Ionen führt zu einer falschen Gleichung. Verfasser kommt zu dem Resultat, dass die Annahme der Aenderung der dissociirenden Kraft des Lösungsmittels durch den Salzgehalt die wahrscheinlichste Deutung der besprochenen Abweichungen ist.

P. Th. Muller[1] (Ueber das Verdünnungsgesetz der Elektrolyte) giebt zwei Formeln an, aus denen er den Unterschied zwischen μ_∞ und μ für 18 und 25° berechnet

$$\mu_\infty - \mu_{18} = 52{,}72 \quad v^{-0{,}41504}$$
$$\mu_\infty - \mu_{25} = 62{,}152 \; v^{-0{,}41504}$$

Mit Hilfe dieser Formeln, die für Salze mit zwei einwerthigen Ionen gelten, kann das Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung aus denjenigen bei einer grösseren Verdünnung als 30 Liter berechnet werden. Für Elektrolyte mit mehr als 2 Ionen sind die Formeln in dem Maasse anwendbar, als das Ostwald'sche Valenzgesetz gilt.

Die Frage über den Einfluss von Neutralkörpern auf die Dissociation wurde im vorigen Jahre von E. Cohen[2] ventilirt, welcher gefunden hatte, dass die Leitfähigkeitsmessungen, die er an Alkohol-Wassergemischen angestellt hat, nicht mit den Inversionsmessungen von Kablukow und Zacconi übereinstimmende Dissociationswerthe ergaben. Er machte neue Untersuchungen der Inversionsgeschwindigkeiten von Rohrzucker durch Salzsäure in Alkohol-Wassergemischen[3] und kam zu dem Resultat, dass das Medium von Einfluss ist, d. h. dass der Molekularzustand des Zuckers durch den Zusatz von Alkohol geändert werden könnte, ein Resultat, zu dem auch A. Noyes[4] und S. Arrhenius[5] (Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit) gelangt sind.

Arrhenius untersuchte den Einfluss von Salzzusatz auf die Inversionsgeschwindigkeit und fand, dass strenge Proportionalität zwischen osmotischem Druck und derselben besteht; in der Gleichung des Massenwirkungsgesetzes von Guldberg und Waage sind dementsprechend statt der Konzentrationen die osmotischen Drucke einzusetzen (Druckwirkungsgesetz). Da nun aber Zusätze von Fremdkörpern

1) Compt. rendus. **128**. 505—507.
2) Jahrb. **5**. 51 (1898).
3) Zeitschr. f. phys. Chem. **28**. 145—153.
4) ib. **26**. 699 (1898).
5) ib. **28**. 317—335 und Bihang till Svenska Vetensk-Acad. Handl. (2) **24**. 2.

den osmotischen Druck in der Flüssigkeit vermehren, müssen dieselben auch eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirken, was mit vielen Beobachtungen im Einklang steht. (Die Thatsache, dass durch Zusatz von Chloriden die Verseifungsgeschwindigkeit abnimmt, muss durch Dissociationsveränderung des die Umsetzung bewirkenden Hydroxyds erklärt werden oder durch chemische Vorgänge, wie Verbindungen zwischen Ester und Salz.) Aus der vom Verfasser aufgestellten Theorie erfolgt direkt, dass die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration des zugesetzten Salzes proportional sein muss, was auch durch die Versuche bestätigt wird, doch braucht die beschleunigende Wirkung bei verschiedenen Vorgängen nicht dieselbe zu sein. Die früher vom Verfasser gemachte Annahme, dass die zu zersetzende Substanz, z. B. Rohrzucker, aus aktiven und inaktiven Molekülen besteht, fordert, dass für den osmotischen Druck des aktiven (P_a) und des inaktiven Theiles (P_i) die Formel

$$P_a = KP_i$$

besteht, worin K eine von Temperatur, Druck und Zusammensetzung der Lösung abhängige Konstante ist. Da der Zerfall ein geringer ist, ist diese Abhängigkeit, ähnlich wie die der Dissociationskonstanten schwach dissociirter Elektrolyte, von diesen äusseren Bedingungen eine grosse. Man muss also nicht nur die Anzahl der invertirenden Wasserstoffionen allein, sondern auch den osmotischen Druck des aktiven Rohrzuckers, Esters etc. in Betracht ziehen, und man kann so die Aenderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch starken Zusatz von Nichtelektrolyten erklären, ohne dass man die Zuverlässigkeit der aus Leitfähigkeitsmessungen gewonnenen Resultate anzuzweifeln braucht. Auch die Einwände van Laars[1], dass die von ihm mit Hilfe der aus den Leitfähigkeitsmessungen berechneten Dissociationswerthe gefundenen Lösungswärmen von Silbersalzen nicht mit der Erfahrung übereinstimmen, fallen, wenn man die Veränderung des Dissociationsgrades mit der Konzentration berücksichtigt; die Uebereinstimmung wird dann gut. — Die Abweichungen der starken Elektrolyte von dem Ostwald'schen Gesetz bei grossen Verdünnungen können aber auch mit Hilfe des Druckwirkungsgesetzes nicht erklärt werden, da man hier Proportionalität zwischen osmotischem Druck und Konzentration annehmen müsste.

Dissociirende Kraft. — Ueber den Zusammenhang zwischen der dissociirenden Kraft, der Dielektrizitäts-

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 25. 79 (1898).

konstanten und der molekularen Beschaffenheit von Flüssig keiten lautet eine Arbeit von H. v. Euler[1]; er wendet sich gegen die von Dutoit und Aston, sowie von Dutoit und Friderich[2] aufgestellte Theorie, nach der das Polymerisationsvermögen von Lösungsmitteln ihre dissociirende Kraft bedingt und ein annähernd proportionaler Zusammenhang zwischen beiden existirt, und bestreitet die ausnahmslose Gültigkeit dieser Theorie, tritt dagegen für die Gültigkeit der von Nernst über den Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstanten und dissociirenden Kraft aufgestellten Theorie ein. Eine Entscheidung wird durch Inangriffnahme folgender Probleme herbeizuführen gesucht: 1. Können unimolekulare (nicht associirte) Flüssigkeiten dissociiren? 2. Giebt es associirte Flüssigkeiten, die keine messbare dissociirende Kraft besitzen? 3. Welcher Zusammenhang ergiebt sich in beiden Fällen mit der Dissociationskonstanten? Zur Beantwortung dieser Frage wurden anorganische Salze in verschiedenen, möglichst gereinigten und von jeder Feuchtigkeit befreiten organischen Lösungsmitteln nach der Kohlrausch'schen Methode untersucht, und zwar in Nitrobenzol, Furfurol, Buttersäure, Isobuttersäure und Valeriansäure, von denen die ersteren drei grosse, die letzteren kleine Dielektrizitätskonstanten besitzen und die ersteren monomolekular, die letzteren stark associirt sind. In folgender Tabelle sind DE die Dielektrizitätskonstanten, A die Associationskoefizienten, 1000 η die Anzahl Mol im Liter, Λ die molekularen Leitfähigkeiten der Salze. Furfurol ist nur gleich nach der Destillation monomolekular, es beginnt sich dann allmählich zu polymerisiren.

Lösungsmittel	DE	A	KJ		NaJ		NaBr	
			1000 η	Λ	1000 η	Λ	1000 η	Λ
Nitrobenzol . .	34	1	0,001	19	0,001	10	—	—
			0,0005	19	0,0005	10	—	—
			0,00025	19,5	—	—	—	—
			0,001*)	24	—	—	—	—
Benzonitril . . .	26	1	—	—	0,005	15	0,0025	15
			—	—	0,0025	13	0,00125	14
			—	—	0,00125	11	—	—
Furfurol	39,4	?	0,35	19	—	—	0,05	31
			0,17	24	—	—	—	—
Buttersäure . .	2,85	1,58		$<$ 0,01		$<$ 0,01		$<$ 0,01
Isobuttersäure .	2,60	1,45		$<$ 0,01		$<$ 0,01		$<$ 0,01
Valeriansäure .	2,67	1,36		$<$ 0,01		$<$ 0,01		$<$ 0,01

*) $t = 40^{\circ}$.

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 28. 619—628.

2) Jahrb. 5. 65 (1898).

Die auffallende Erscheinung, dass in Benzonitril die molekulare Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung abnimmt, statt zu steigen, veranlasste zu wiederholten, doch immer dasselbe Resultat ergebenden Beobachtungen. Man sieht, dass die drei ersten Stoffe, wenngleich monomolekular, doch den in ihnen gelösten Salzen erhebliche Leitfähigkeiten ertheilen, dass ferner die associirten drei letzten Säuren keine dissociirende Kraft besitzen, während der Zusammenhang der Dissociationskraft mit der *DE* offenbar wird. Verfasser erinnert an die von Brühl aufgestellte Hypothese, dass die gewisse Sauerstoff- und Stickstoffgruppen enthaltenden Körper wegen einer damit verbundenen, unvollkommen gesättigten Bindung dissociirende Kraft besitzen, was hier bestätigt zu werden scheint.

Es scheint ein Zusammenhang der molekularen Beschaffenheit des Lösungsmittels mit der *DE* vorhanden zu sein, wenn auch nicht ausnahmslos. Wasser z. B. erhält durch Salzzusatz eine grössere Dielektrizitätskonstante, wie verschiedene Versuche zeigen, und infolgedessen eine grössere dissociirende Kraft, vermuthlich ein Einfluss der elektrostatischen Ladungen der Ionen. Dadurch würden sich die Abweichungen starker Elektrolyte vom Ostwald'schen Gesetz vielleicht, der Rückgang der molekularen Leitfähigkeiten in Benzonitril mit steigender Verdünnung völlig erklären lassen, indem z. B. bei Benzonitril der die dissociirende Kraft desselben steigernde Einfluss grösserer Konzentrationen überwiegt.

Wie im Jahrbuch **5.** 65 mitgetheilt wurde, hat J. W. Brühl eine Hypothese aufgestellt, dahin lautend, dass nur solche Medien gute Dielektrika und Dissociatoren sein können, in welchen disponible chemische Affinitäten vorkommen, und dass viele ihrer physikalischen Eigenschaften Aeusserungen des chemischen Anziehungsvermögens ungesättigter mehrwerthiger Atome seien. Dieses Thema behandelt Brühl neuerdings in einer eingehenden, viele interessante Einzelheiten enthaltenden Abhandlung: Die Rolle der Medien im Lösungsvorgange[1]. Verfasser betont in seiner Vorrede zunächst, dass der von ihm aufgestellte Satz durchaus nicht umkehrbar sei, dass das Vorhandensein einer potentiellen Valenz nicht genügt, um die Dissociationskraft hervorzurufen, wie z. B. die Olefine, aromatischen Kohlenwasserstoffe und der Schwefelkohlenstoff sehr schlechte Dielektrika und schlechte Dissociatoren sind trotz der disponiblen Affinitäten. Ferner betont Verfasser ganz entschieden, dass von einer Proportionalität zwischen Konfiguration und dissociirender Kraft

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **30**. 1—63.

ebensowenig die Rede sein kann, wie zwischen Dielektrizitätskonstante und dissociirender Kraft; diese Eigenschaften ständen nur in qualitativer Beziehung, so dass im allgemeinen die eine auch von der anderen begleitet sei. Die ionisirende Kraft ist überhaupt keine in absolutem Sinne konstante Eigenschaft, sondern eine doppelt relative, abhängig von der Natur des Lösungsmittels und des jeweilig gelösten Elektrolyten. Durch chemische Einwirkung des Mediums auf den Elektrolyten wird oft die Leitfähigkeit ausserordentlich anomal beeinflusst, verschwindet sogar zuweilen ganz, oder wird erhöht. (Hydrolyse, Aminolyse, Alkoholyse).

Verfasser bringt noch einige andere Eigenschaften der Medien mit der dissociirenden Kraft in Beziehung. Die tautomerisirende Kraft, d. h. die beschleunigende Wirkung auf tautomere Umlagerungen wird in verschiedenen Lösungsmitteln an zwei Tautomeren, an einem Enol, dem α-Mesityloxydoxalsäureäthylester und an dem diesem tautomeren Keton, dem β-Mesityloxydoxalsäureäthylester gemessen. Ersterer ist die labilere Form, hat offenbaren Säurecharakter, letzterer ist neutral, vor allem hat aber die α-Form ein sehr viel höheres Refraktionsvermögen und namentlich auch Dispersionsvermögen als die β-Form, so dass die Umlagerung durch spektrometrische Untersuchung sehr gut verfolgt werden kann. Sehr wahrscheinlich geht die Umlagerung folgendermaassen vor sich. Der α-Ester dissociirt nach der Formel

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C=CHCO-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\mathbf{C}}}=C\!<\!\begin{matrix}\bar{O}\\COOC_2H_5\end{matrix}+\overset{+}{H}$$

indem von dem sauren Hydroxyl das Wasserstoffion abgespalten wird. Das fettgedruckte Kohlenstoffatom dieser ungesättigten Aethylengruppe hat, wie es bei allen Enolen der Fall ist, die Tendenz, Wasserstoff anzulagern; in diesem Falle wird das Wassersoffion angelagert, die Ladungen vereinigen sich und der Anionhydroxylsauerstoff wird zum Karbonylsauerstoff:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C=CHCO-\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}}-C\!<\!\begin{matrix}O\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

Dadurch wird aber das Dissociationsgleichgewicht gestört, neuer α-Ester dissociirt, wird wiederum zerstört, und so wird die Umlagerung desto schneller sein, je grösser die Dissociation, also je ionisatorischer das Lösungsmittel.

Thatsächlich fand sich auch, dass in Chloroform die Umsetzung unmerklich ist, in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Bromnaphtalin

merklich, in Aethyl- und Methylalkohol schnell. Diese Reihenfolge deckt sich mit der dissociirenden Kraft und annähernd mit dem Wachsen der Dielektrizitätskonstanten.

Welcher Art die „Medialenergie“ ist, dafür fehlt bisher jeder Anhalt; mit Medialenergie bezeichnet Verfasser die Energie des Lösungsmittels, durch welche Aggregatspaltung, dielektrische Scheidung und damit zusammenhängend Tautomerisation und Ionisation bewirkt wird, Vorgänge die, „hauptsächlich durch die residualen oder Supplementäraffinitäten der betr. Medien vermittelt oder ausgelöst werden“. Wenn sie auch nicht mit der Wärmeenergie identisch ist, so steht sie doch mit ihr in naher Beziehung, weil Ionisation auch durch Erwärmung bewirkt werden kann. Es muss sich also auch Beziehung zwischen Dissociationskraft und thermochemischen Eigenschaften nachweisen lassen. Solche sind Verdampfungswärme, Schmelzwärme und spezifische Wärme. Es ist von vornherein plausibel, dass diejenigen Substanzen, die bei niederer Temperatur polymerisirt sind, und das werden im Allgemeinen am meisten die mit verfügbaren Affinitäten sein, eine grössere Wärmekapazität haben, da die zugeführte Wärme nicht nur zur Temperaturerhöhung, sondern auch zur Zerstörung der Molekülaggregate zu dienen hat. Thatsächlich hat auch das stärkste Dissociationsmittel, Wasser, die höchste Schmelzwärme und spezifische Wärme. Ihm folgen in Bezug auf letztere Ammoniak, die Alkohole, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform. Noch viel ausgesprochener zeigt sich der Zusammenhang zwischen Verdampfungswärme und Medialenergie. Es seien hier nur einige stärkere Dielektrika wiedergegeben.

	Verdampfungswärme	Dielektrizitätskonstante
Wasser	536,2	81,7
Ammoniak	302,7	—
Methylalkohol . . .	267,4	32,6
Aethylalkohol . . .	205,1	25,8
Cyanwasserstoff . . .	211,1	—
Ameisensäure . . .	103,5	57,0
Acetaldehyd	136,4	21,1
Aceton	125,3	20,7
Essigsäure	84,9	6,5
Chloroform	58,5	4,9

Immer aber bleibt betont, dass an eine Proportionalität nicht gedacht werden kann.

Diese letzte Einschränkung hat Verfasser in der vorjährigen Publikation nicht klar genug ausgesprochen, weshalb sich Kahlenberg und Lincolm gegen seine Theorie in einer Arbeit „Dissociirende Kraft von Lösungsmitteln"[1] wenden.

Verfasser suchten durch zunächst qualitative Versuche einen Beitrag zur Entscheidung über die Frage zu erbringen, indem sie Salze, meistens $FeCl_3$, aber auch $AlCl_3$, $SbCl_3$, $BiCl_3$, $CuCl_2$, $AsCl_3$, PCl_3 in verschiedenen Lösungsmitteln lösten und den ersten Ausschlag eines mit der Lösung in denselben Stromkreis geschalteten

Lösungsmittel	Formel	Dielektrizitätskonstante	Associationskoëffizient
	I.		
Acetylchlorid	CH_3COCl	15,4	1,06
Benzoylchlorid	C_6H_5COCl	—	—
Methylalkohol	CH_3OH	32,7	3,43
Aethylalkohol	C_2H_5OH	25,7	2,74
Allylalkohol	C_3H_7OH	21,6	1,88
Benzylalkohol	$C_6H_5CH_2OH$	10,6	—
Aethylenglycol	$C_2H_4(OH)_2$	—	2,92
Glycerin	$C_3H_5(OH)_3$	16,5	1,8
Acetaldehyd	CH_3COH	18,5	—
Paraldehyd	$C_6H_{12}O_3$	—	0,85
Benzaldehyd	C_6H_5COH	14,5	0,97
Furfurol	$C_5H_4O_2$	39,4	—
Aceton	$(CH_3)_2CO$	21,85	1,26
Methylpropylketon	$CH_3C_3H_7CO$	16,75	1,11
Acetophenon	$CH_3COC_6H_5$	16,24	1,1
Aethylacetat	$CH_3COOC_2H_5$	6,5	1,0
Aethylmonochloracetat	$CH_2ClCOOC_2H_5$	—	—
Aethylcyanacetat	$CH_2CNCOOC_2H_5$	26,7	—
Aethylacetessigester	$CH_3COCH_2COOC_2H_5$	15,7	0,96
Aethyloxalat	$(COOC_2H_5)_2$	—	—
Aethylchlorcarbonat	$COClOC_2H_5$	—	—
Aethylnitrat	$C_2H_5NO_3$	17,7	—
Amylnitrit	$C_5H_{11}NO_2$	—	—
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	32,2	1,03
o-Nitrotoluol	$C_6H_4CH_3NO_2$	26,6	—
Benzonitril	C_6H_5CN	26	1,0
Arsentrichlorid	$AsCl_3$	—	—
	II.		
Epichlorhydrin	C_3H_5OCl	—	—
Phenol	C_6H_5OH	9,7	1,4

1) Journ. of physic. Chemistry 3. 12—35.

Lösungsmittel	Formel	Dielektrizitätskonstante	Associationskoëffizient
Metacreosol	$C_6H_4CH_3OH$	—	—
Phenylmethyläther	$C_6H_5OCH_3$	—	—
Essigsäureanhydrid	$(CH_3CO)_2O$	—	0,99
Propylacetat	$CH_3COOC_3H_7$	6,3	—
Butylacetat	$CH_3COOC_4H_9$	5	—
Aethylpropionat	$C_2H_5COOC_3H_7$	—	—
Amylbutyrat	$C_3H_7COOC_5H_{11}$ (?)	—	—
Amylvalerianat	$C_4H_9COOC_5H_{11}$ (?)	—	—
Aethylbenzoat	$C_6H_5COOC_2H_5$	6,5	—
Anilin	$C_6H_5NH_2$ (?)	7,3	1,5
Methylanilin	$C_6H_5NHCH_3$ (?)	—	—
Dimethylanilin	$C_6H_5N(CH_3)_2$ (?)	—	—
Benzylamin	$C_6H_5CH_2NH_2$	—	—
Toluïdin	$C_6H_4CH_3NH_2$ (?)	—	—
Pyridin	C_5H_5N	—	0,96
Chinolin	C_9H_7N	—	1,01
III.			
Heptan	C_7H_{16}	—	—
Amylen	C_5H_{10}	2,3	0,96
Benzol	C_6H_6	2,34	1,01
Toluol	C_7H_8	2,4	—
Xylol	C_8H_{10}	2,3	—
Cymol	$C_{10}H_{14}$	2,5	—
Menthon	$C_{10}H_{18}$	—	—
Chloroform	$CHCl_3$	4,0	0,94
Kohlenstofftetrachlorid	CCl_4	2,2	1,0
Methylenjodid	CH_2J_2	—	—
Aethylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	—	—
Aethylenbromid	$C_2H_4Br_2$	—	—
Monobrombenzol	C_6H_5Br	—	—
Benzylchlorid	$C_6H_5CH_2Cl$	—	—
Benzalchlorid	$C_6H_5CHCl_2$	—	—
Benzotrichlorid	$C_6H_5CCl_3$	—	—
Aethyläther	$(C_2H_5)_2O$	4,4	0,99
Chloralanhydrid	CCl_3COH	5,5	1,02
Aethylcarbonat	$COO(C_2H_5)_2$	—	—
Phenylhydrazin	$C_6H_5NHNH_2$	—	—
Schwefelkohlenstoff	CS_2	2,6	1,07
IV.			
Piperidin	$C_5H_{11}N$	—	1,08
Phosphortrichlorid	PCl_3	—	1,02
Zinntetrachlorid	$SnCl_4$	—	—

empfindlichen Galvanometers beobachteten. In vorstehender Tabelle sind die untersuchten Lösungsmittel mit ihren Dielektrizitätskonstanten und dem Associationskoëffizienten aufgeführt, und zwar unter I. diejenigen, die dem gelösten Eisenchlorid eine so gute Leitfähigkeit verleihen, dass quantitative Messungen sich lohnen würden, unter II. die schwachleitenden, unter III. die nichtleitenden und endlich unter IV. diejenigen, in denen die Chloride schwer oder unlöslich waren.

Nernst's Regel, dass die Stoffe desto grössere dissociirende Kraft haben, je grösser ihre Dissociationskonstanten sind, ist mit einigen wenigen Ausnahmen bestätigt. Da nur die Hydroxyl enthaltenden Körper einen so grossen Associationskoeffizienten haben, dass sie auf Polymerisation schliessen lassen, es aber andere Körper giebt, die dissociirende Kraft besitzen, so kann die Regel von Dutoit nicht aufrecht erhalten bleiben; Verfasser erklären auch Brühl's Hypothese für unhaltbar, doch sind die Einwände dagegen grösstentheils durch oben referirte neue Arbeit Brühl's als auf Missverständnissen beruhend nachgewiesen.

Eine grössere Anzahl Tabellen, deren ausführliches Zahlenmaterial in der Zeitschrift für Elektrochemie[1] wiedergegeben ist, enthält die Messungen bei 250°.

Methylalkohol (Leitfähigkeit $5{,}7 \cdot 10^{-6}$):

$FeCl_3: v = 3{,}2 - 1640$,
$\mu = 20{,}8 - 147{,}1$;
$SbCl_3: v = 8{,}15 - 1043{,}8$,
$\mu = 15{,}7 - 156{,}3$;

Aethylalkohol (Leitfähigkeit $7{,}7 \cdot 10^{-9}$):

$FeCl_3: v = 2{,}9 - 390{,}2$,
$\mu = 9{,}9 - 21{,}2$;
$SbCl_3: v = 8{,}11 - 259{,}62$,
$\mu = 4{,}18 - 29{,}43$;

Aceton (Leitfähigkeit $5{,}4 \cdot 10^{-6}$):

$FeCl_3: v = 14{,}65 - 1875$,
$\mu = 51{,}7 - 91{,}2$;
$SbCl_3: v = 7{,}07 - 113{,}1$,
$\mu = 1{,}32 - 3{,}34$;
$CuCl_2: v = 45{,}87 - 733{,}9$,
$\mu = 25{,}72 - 29{,}18$;
$SnCl_2: v = 37{,}78 - 113{,}3$,
$\mu = 8{,}77 - 6{,}87$.

1) 5. 543.

Aethylacetat (Leitfähigkeit $4{,}5 \cdot 10^{-7}$):

$FeCl_3$: $v =$ 16,89, 33,78, 67,46,
$\mu =$ 0,87, 1,12, 1,25;
$SbCl_3$: $v =$ 10,92, 21,84,
$\mu =$ 0,013, 0,019;
$SnCl_2$: $v =$ 68,05, $\mu =$ 0,042,
$BiCl_3$: $v =$ 112,12, $\mu =$ 0,034.

Aethylacetoacetat (Leitfähigkeit $4 \cdot 10^{-8}$):

$FeCl_3$: $v =$ 5,46 — 503,6, $\mu =$ 10,82 — 23,43 } 25°;
$SbCl_3$: $v =$ 0,75, 511,5,
$\mu =$ 0,031, 0,529;
PCl_3: $v =$ 1,8, 4,48,
$\mu =$ 0,026, 0,097;
$BiCl_3$: $v =$ 5,65, 288,96,
$\mu =$ 0,059, 0,0472;
$HgCl_2$: $v =$ 0,91, 36,33,
$\mu =$ 0,012, 0,072;
$AsCl_3$: $v =$ 0,47, 31,13,
$\mu =$ 0,087, 0,114;
$SnCl_4$: $v =$ 2,02, 8,76,
$\mu =$ 1,08, 2,37.

Benzaldehyd (Leitfähigkeit $4{,}5 \cdot 10^{-7}$):

$FeCl_3$: $v =$ 25,6 — 237,14,
$\mu =$ 14,32 — 10,50;
$SbCl_3$: $v =$ 1,69 — 523,4,
$\mu =$ 0,12 — 2,62.

Nitrobenzol (Leitfähigkeit $3{,}5 \cdot 10^{-7}$):

$FeCl_3$: $v =$ 2,8 — 2904,
$\mu =$ 3,76 — 20,45;
$SbCl_3$: $v =$ 1,83, 116,8,
$\mu =$ 0,023, 1,276;
$AsCl_3$: $v =$ 1,338, 4,014,
$\mu =$ 0,016, 0,028;
PCl_3: $v =$ 8,43, 16,86,
$\mu =$ 0,026, 0,042.

Kryoskopische Messungen in Nitrobenzollösungen weisen auf ein höheres Molekulargewicht des Eisenchlorids hin, als der Theorie

entspricht, und zwar desto höher, je kleiner die Konzentration ist, desgleichen für Antimonchlorid und Zinnchlorid. Arsenchlorid, Wismuthchlorid haben jedoch in verdünnten Lösungen ein zu kleines Molekulargewicht, welches mit wachsender Konzentration steigt. Verfasser schliessen sich, mit Vorbehalt bis zu genaueren Messungen, der Ansicht Werner's an, dass das Lösungsmittel mit den Ionen Verbindungen eingehen kann, so dass man es nicht mit Metallionen, sondern mit ionisirten Metallwassermolekülen zu thun hat.

Auch wurden die Leitfähigkeiten von $FeCl_3$ bei verschiedenen Temperaturen von 5 zu 5° in Aethylacetoacetat (5—100°), Benzaldehyd (25—125°), Nitrobenzol (25—150°) gemessen. Sie zeigen ein Maximum bei den Temperaturen 95°, 85° resp. 145°.

Als eine Fortsetzung hierzu hat A. T. Lincolm[1] eine weitere Anzahl Messungen über elektrische Leitfähigkeit von nicht wässerigen Lösungen veröffentlicht. Die sehr umfangreiche Arbeit enthält zunächst qualitative Versuche über die Leitfähigkeit von Salzen in verschiedenen Lösungsmitteln, die in einer Tabelle notirt sind. Die leitenden Lösungen wurden dann quantitativ untersucht. Nebenstehende Tabelle zählt die untersuchten Salze und Lösungsmittel auf nebst der eigenen Leitfähigkeit der letzteren. Das ausführliche Zahlenmaterial kann in der Zeitschrift für Elektrochemie[2] nachgesehen werden. Verschiedene Salze hat Verfasser bei verschiedenen Temperaturen gemessen und einige Eigenthümlichkeiten gefunden. Im Allgemeinen steigen die Leitfähigkeiten mit wachsender Temperatur mehr oder weniger wie bei wässerigen Lösungen. Bei wenigen aber erreichen sie ein Maximum, wie z. B. $SbCl_3$ in Paraldehyd bei ca. 26° ein Maximum hat, $FeCl_3$ in Salicylaldehyd bei ca. 50°, $FeCl_3$ in Acetophenon bei ca. 135°, $FeCl_3$ in Aethylmonochloracetat bei ca. 70°, $FeCl_3$ in Aethyloxalat bei ca. 100°, $FeCl_3$ in Orthonitrotoluol bei ca. 70°, $FeCl_3$ in Metanitrotoluol bei ca. 100°, $FeCl_3$ in Pyridin wahrscheinlich bei ca. 107°, $AgNO_3$ in Chinolin bei ca. 85°; eine Lösung, $FeCl_3$ in Amylnitrat, hat ein Minimum bei etwa 55°, und $FeCl_3$ in Aethylbenzoat sinkt mit steigender Temperatur in dem beobachteten Bereich.

Nachdem die übrigen, bisher von anderen Forschern veröffentlichten Versuche eingehend durchgesprochen sind, zieht Verfasser folgende Schlüsse.

---

1) Journ. of physic. Chemistry 3. 457—494.

2) 6. 384.

1. In Aethyl- und Methylalkohol lassen wie in Wasser sich Werthe für die Leitfähigkeit von einigen Leichtmetallen bei unendlicher Verdünnung extrapoliren. Im Uebrigen lässt sich dies nicht erreichen. — 2. Die Dissociationsgrade berechnen sich aus Leitfähigkeitsmessungen ganz anders wie aus Siedepunktserhöhungen. — 3. Weder das Ostwald'sche, noch das Rudolphi'sche Verdünnungsgesetz ist auf nicht wässerige Lösungen anwendbar, schon weil die molekularen Leitfähigkeiten oft mit steigender Verdünnung sinken. — 4. Die mole-

Lösungsmittel	Salz	Lösungsmittel, Leitf. spez.
Allylalkohol	$FeCl_3$	$6{,}5 \times 10^{-6}$
Benzylalkohol	$FeCl_3$	$1{,}8 \times 10^{-6}$
Paraldehyd	$FeCl_3$	$< 3{,}4 \times 10^{-7}$
"	$SbCl_3$	—
Salicylaldehyd . . .	$FeCl_3$	$6{,}0 \times 10^{-5}$
Furfurol	$FeCl_3$	$2{,}4 \times 10^{-5}$
Methylpropylketon . .	$FeCl_3$	$9{,}5 \times 10^{-7}$
Acetophenon	$FeCl_3$	$1{,}8 \times 10^{-7}$
Aethylmonochloracetat .	$FeCl_3$	$< 1{,}7 \times 10^{-5}$
" .	$SbCl_3$	—
" .	$CuCl_2$	—
Aethylcyanacetat . . .	$FeCl_3$	$3{,}7 \times 10^{-7}$
" . . .	$AgNO_3$	—
" . . .	$CuCl_2$	—
Aethyloxalat	$FeCl_3$	$7{,}1 \times 10^{-7}$
Aethylbenzoat	$FeCl_3$	$1{,}8 \times 10^{-7}$
Amylnitrat	$FeCl_3$	$1{,}8 \times 10^{-7}$
Nitrobenzol	$BiCl_3$	$< 3{,}5 \times 10^{-7}$
"	$AlCl_3$	—
Orthonitrotoluol . . .	$FeCl_3$	$< 1{,}8 \times 10^{-7}$
" . . .	$SbCl_3$	—
Metanitrotoluol . . .	$FeCl_3$	$< 1{,}8 \times 10^{-7}$
Benzonitril	$AgNO_3$	$1{,}9 \times 10^{-5}$
Pyridin	$FeCl_3$	$7{,}5 \times 10^{-7}$
"	$AgNO_3$	—
"	$AgCN$	—
"	$Pb(NO_3)_2$	—
"	$CuCl_2$	—
"	$Hg(CN)_2$	—
"	HgI_2	—
"	$Ag_2C_6H_4O_6$	—
"	$CoCl_2$	—
Piperidin	$AgNO_3$	$< 1{,}8 \times 10^{-7}$
Chinolin	$AgNO_3$	$3{,}7 \times 10^{-7}$

kulare Leitfähigkeit wächst zwar im Allgemeinen mit der Temperatur, doch nicht proportional; zuweilen bleibt sie konstant, zuweilen nimmt sie ab mit wachsender Temperatur. Die Aenderung der Viskosität mit der Temperatur wurde bisher nirgends bestimmt. — 5. Zwar stimmt im Allgemeinen das Nernst'sche Gesetz, dass, je höher die Dielektrizitätskonstante, desto grösser auch die dissociirende Kraft ist. Es ist aber keine Proportionalität vorhanden, auch giebt es Fälle, wo Lösungsmittel mit kleiner DC dissociirend wirken. — 6. Der Associationsgrad hat mit der dissociirenden Kraft nichts zu thun. — 7. Die Leitfähigkeit der Elektrolyte hängt sehr von der Natur des Lösungsmittels ab, doch ist eine strenge Klassifikation nicht möglich. Im Allgemeinen kann man sagen: Lösungen in Kohlenwasserstoffen und ihren Halogenderivaten leiten nicht. Alkoholische Lösungen leiten gut, und die Leitfähigkeit nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt des Lösungsmittels ab. Ester-Lösungen leiten, doch die mit hohem Kohlenstoffgehalt nur sehr gering. Die Ketone und Aldehyde geben gut leitende Lösungen. Die Stickstoffverbindungen, flüssiges Ammoniak und Ammonderivate, wie Amine, wirken dissociirend. Nitrile, sowohl der aliphatischen wie der aromatischen Reihe, geben leitende Lösungen, ebenso die organischen Basen Pyridin und Chinolin. — 8. Die Dissociationstheorie mit ihren Gesetzen, die für wässerige Lösungen so trefflich mit den experimentellen Forschungsergebnissen harmoniren, können nicht auf andere Lösungen ausgedehnt werden. Ferner scheint es, als ob die übrigen Theorien, basirt auf den Zusammenhang der dissociirenden Kraft mit Induktionskapazität, Polymerisation und Selbstinduktion, nicht genügend die Thatsachen erklären. Für Aufstellung irgend einer Theorie ist auch das Beobachtungsmaterial noch nicht ausreichend.

Nach der Brühl'schen Auffassung müsste auch Antimontrichlorid dissociirende Kraft besitzen. St. Tolloczko unternahm deshalb kryoskopische Untersuchungen von Lösungen in Antimonchlorür.[1] An Xylol, Anthracen, Diphenylmethan, Acetophenon und Benzophenon, denen allen normale Molekulargrösse zukommt, wurde die molekulare Depression für Antimonchlorür zu 184 bestimmt (10mal so gross als für Wasser!). Der Dissociationsgrad α für Kaliumbromid und Kaliumchlorid (m = gelöste Substanz in g gr. des Lösungsmittels) ist:

KCl:	$m = 0{,}0581$	0,1477	0,3276	$g = 27{,}72$
	$\alpha = 0{,}27$	0,21	0,13	

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 30. 705—710.

KBr: $m = 0{,}0574$	$0{,}157$	$0{,}25$	$0{,}4378$	$g = 27{,}15$
$\alpha = 0{,}69$	$0{,}63$	$0{,}55$	$0{,}34$	

Antimontrichlorid hat also entsprechend der Brühl'schen Hypothese eine ziemlich hohe Dissociationskraft.

Ganz eigenartige Verhältnisse zeigt das flüssige Schwefeldioxyd als ionisirendes Lösungsmittel. Ausser vielen organischen Körpern löst es an anorganischen Salzen nach P. Walden[1] (Ein neues anorganisches ionisirendes Lösungsmittel) leicht KJ, NaJ, NH_4J, RbJ, KBr, NH_4CNS, $FeCl_3$ nebst den Alkylammoniumhalogenen. Leitfähigkeitsmessungen und deren Vergleich mit den wässerigen Lösungen derselben ergaben 1. erhebliche Leitfähigkeit der Salze, sogar bei einigen höhere Leitfähigkeit als in Wasser, z. B. des Trimethylsulfinjodids und der Tetraalkylammoniumjodide. Die Jodide zeigen grösseres Anwachsen der Leitfähigkeit mit der Verdünnung als ihre Wasserlösungen. 2. In Wasser nimmt mit zunehmender Komplexität des positiven Jons, z. B. in der Reihe NH_4, $N(CH_3)_4$, $N(C_2H_5)_4$, die Leitfähigkeit ab, in Schwefeldioxyd nimmt sie in derselben Reihenfolge zu. 3. $\Delta = \mu_{512} - \mu_{16}$ ist für Jodkalium etwa 10 in Wasser, in Schwefeldioxyd ca. 45. 4. Rubidium und Kalium haben nahe die gleiche Ionengeschwindigkeit in SO_2. — Um über den Molekularzustand der gelösten Substanzen näheres zu erfahren, wurden Gefrierpunktserniedrigungen gemessen. An Naphtalin, Toluol und Acetanilid wurde die molekulare Siedepunktserhöhung zu nahe 15,0 ermittelt, und die Molekulargewichte von KJ, NaJ, RbJ, NH_4J, KCNS, $S(CH_3)_3J$, $N(C_2H_5)_4J$, $N(CH_3)_4J$ bestimmt. Man müsste annehmen, dass allen diesen Salzen in der Lösung ein kleineres Molekulargewicht zukommt als das normale, weil sie alle ziemlich gut leiten, statt dessen weisen die letzten vier Salze das normale, die ersten sogar das doppelte Molekulargewicht auf. Dies ganz unerwartete Resultat lässt sich z. Z. nicht theoretisch erklären, Verfasser kündigt eingehendere chemische und physikalische Untersuchungen an.

Wie früher berichtet[2], ist flüssiges Ammoniak ein Lösungsmittel von hoher dissociirender Kraft, für gewisse Salze sogar höher als Wasser. H. M. Goodwin und M. de Kay Thompson jun.[3] unternahmen es, an diesem Lösungsmittel die Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und dissociirender Kraft zu prüfen (Dielek-

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**. 2862—2871.
2) Jahrb. **4**. 51 und **5**. 78.
3) Physic. Review **8**. 38—48.

trizitätskonstante und Leitfähigkeit von flüssigem Ammoniak). Nach dem Drude'schen Verfahren und mit dem Drude'schen Apparate, dessen Güte und Leichtigkeit der Handhabung besonders hervorgehoben wird, wurde nach geringen Abänderungen die Dielektrizitätskonstante bestimmt. Das das Ammoniak enthaltende Gefäss war ein kleiner Vakuumbecher, durch dessen Doppelwände hindurch zwei Platindrähte in das Innere führten. Der Apparat wurde mit Benzol und Aceton kalibrirt und viele gut übereinstimmende Messungen an vier Sorten Ammoniak angestellt, deren Mittelwerth 22,0 bei -34^0 C ist. Die Dielektrizitätskonstante ist also viel kleiner als die des Wassers (80 bei Zimmertemperatur). Berechnet man die DC des Wassers nach der von Abegg gegebenen empirischen Formel[1]

$$DC = 372 e^{-\frac{T}{190}}$$

für -34^0, so findet man 106 (Verfasser rechnen 52,2 heraus, vermuthlich ein Versehen), d. h. fast fünfmal so gross als die des Ammoniaks.

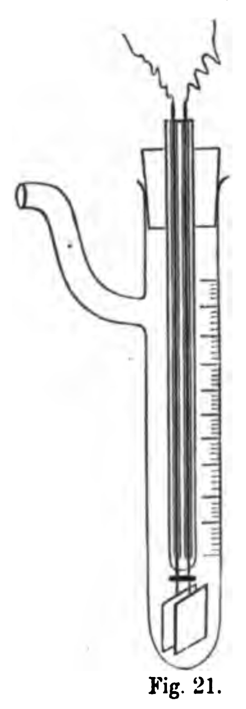


Fig. 21.

Hier liegt also eine Abweichung gegen die Nernst'sche Regel vor. Vielleicht ist sie auf folgende Weise zu erklären. Nernst nimmt an, dass zwei Einflüsse auf die Ionisationskraft einwirken; erstens eine elektrostatische Anziehung der Ionen, direkt abhängig von der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels, zweitens eine Abstossung, wahrscheinlich elektrodynamischen Ursprunges, deren Natur wenig bekannt ist. Wachsen der Temperatur vermindert nun die Dielektrizitätskonstante und erhöht die Ionenanziehung, d. h. erniedrigt die Dissociation, während sie auf den zweiten Einfluss, die Abstossung, umgekehrten Effekt hat. Nur wenn diese letzteren Kräfte für alle Lösungsmittel gleich sind, kann Proportionalität zwischen der DC und der Dissociationskraft erwartet werden. Wegen dieser Diskrepanz wiederholten Verff. einige Leitfähigkeitsmessungen Cadys. Da die Flüssigkeit in einem offenen Vakuumbecher an den Elektroden kocht und auch verschiedene Temperaturen schwer zu erhalten sind, ferner durch das Kochen des Lösungsmittels die Konzentrationen sich verändern, wandten Verfasser ein geschlossenes, in einer Kältemischung von gewünschter Temperatur stehendes Wider-

1) Jahrb. 4. 96.

standsgefäss an, in welches kurz vor dem Versuch das Ammoniak hineindestillirt wurde. Fig. 21 bildet das Gefäss ab. Die Zuleitungen zu den durch das Schmelzglas in ihrer Stellung zu einander fixirten Elektroden sind durch eine Doppelkapillare geführt. Das Gefäss ist nach Art der Büretten mit einer Theilung versehen, an der die Menge des im Gefäss befindlichen Ammoniaks abgelesen und daraus die Konzentration des in demselben gelösten Salzes, welches vorher in festem Zustande in das Gefäss geworfen war, berechnet werden kann. Da sich das Ammoniak unter Druck befand, konnte mit den Temperaturen weiter heraufgegangen werden, ohne dass die Flüssigkeit siedete. Die Messungen ergaben eine Leitfähigkeit des reinen Ammoniaks von etwa $1,6 \times 10^{-4}$ mit einem Temperaturkoeffizienten von $0,011 \times 10^{-4}$ zwischen —30 und —12°, ein ungewöhnlich kleiner Temperaturkoeffizient. Lösungen von Silbernitrat in Ammoniak ergaben folgendes Resultat:

v	Molekular-leitfähigkeit	Temp.°
140	147	— 34 (Cady)
110	180	— 16,4
94	176	— 16,3
79	171	— 16,2
64	163	— 15,2
54	153	— 14,5
30	134	— 12,2

Die Molekularleitfähigkeit wächst mit der Verdünnung analog den wässerigen Lösungen unorganischer Salze. μ_∞ konnte nicht bestimmt werden, es scheint aber, als wenn der grösste Werth bald jenseits $v = 100$ erreicht wird, so dass die Dissociationskraft des Ammoniaks sehr gross ist, wie ja auch schon Cady gefunden hatte. Dass Quecksilbersalze, die in Wasser nicht sehr gut leiten, hier grosse Leitfähigkeit zeigen, bestätigt dieses. Es wäre von Interesse, schwache Basen, Cadmiumsalze und andere in Wasser schlecht leitende Substanzen zu untersuchen.

Hierher gehört eine Arbeit von R. Abegg[1]: Ueber das elektrolytische Leitvermögen reiner Substanzen. Drei Faktoren sind von maassgebender Bedeutung für die Ionenbildung, die Affinität des ionenbildenden Materials zum Elektron, der Molekularzustand, d. h. die Polymerisation, und die Dielektrizitätskonstante. Diese drei Faktoren werden also auch für die Selbstdissociation der

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 5. 353—355.

reinen Substanzen maassgebend sein. Sehr günstig prädestinirt sind die geschmolzenen Salze, die das beste Ionenmaterial mit einer wahrscheinlich sehr hohen Dielektrizitätskonstante vereinigen; die letztere ist bei den Gläsern und festen Salzen schon sehr hoch, 6—7, und wird analog dem Wasser oberhalb des Schmelzpunktes noch höher sein. Aus Zersetzungsspannungen des geschmolzenen Chlorsilbers berechnet sich denn auch eine $^1/_{100}$ normale Ionenkonzentration.

H. C. Jones untersuchte nach einer neu ausgearbeiteten Kochpunktmethode die elektrolytische Dissociation gewisser Salze in Methyl- und Aethylalkohol[1] und kommt zu dem Schluss, dass keine Proportionalität zwischen Dielektrizitätskonstante und dissociirender Kraft vorhanden ist, was übrigens auch bisher von Niemandem behauptet wurde. Im übrigen sind seine Resultate von, wenn auch mehr rein physikalisch-chemischem, Interesse, weil eine Kontrolle der durch Leitfähigkeitsmessungen gefundenen Dissociationswerthe mit Hilfe seiner Methode möglich erscheint. Verfasser macht darauf aufmerksam, dass die Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und dissociirender Kraft gleichzeitig von J. J. Thomson[2] und Nernst[3] ausgesprochen sei.

Konstitution.

Allgemeines. — Es ist interessant zu beobachten, wie der Kampf zwischen Anhängern der alten und neuen Anschauungen über die Konstitution der Lösungen nach und nach immer mehr abklingt, wie man sich immer mehr vertrauensvoll der letzteren bedient, um brennende Fragen auf den verschiedensten Gebieten, vor allem auch in der organischen Chemie, mit ihrer Hilfe zu lösen, und mit welchem Erfolge!

Immerhin darf aber nicht vergessen werden, dass noch viele Fragen offen stehen, die mit der Arrhenius'schen Theorie im innigsten Zusammenhang stehen, und dass der Ausbau dieser Theorie noch lange nicht vollendet ist. Einen interessanten Beitrag für diesen Ausbau lieferte G. Bredig mit einem Vortrag: Ueber amphotere Elektrolyte und innere Salze.[4] Amphotere Elektrolyte sind solche, die sowohl basische wie saure Natur zeigen können, d. h. „elektrolytisch-tautomer" sind. Ihr Dissiociationsschema ist:

$$\mathrm{ROH} \rightleftarrows \overset{-}{\mathrm{RO}} + \overset{+}{\mathrm{H}}$$

$$\mathrm{ROH} \rightleftarrows \overset{+}{\mathrm{R}} + \overset{-}{\mathrm{OH}}$$

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **31** (Jubelband). 114—141.

2) Philol. Mag. **36**. 320 (1893).

3) Göttinger Nachr. 1893, Zeitschr. f. phys. Chem. **13**. 531 (1894).

4) Zeitschr. f. Elektrochem. **6**. 33—37.

Beispiele sind das Diazoniumhydrat $C_6H_5N_2OH$ (Hantsch und Davidson[1]), die Oxime $R=N-OH$ (vgl. Abegg S. 14), Aluminiumhydroxyd, Zinkhydroxyd, Zinnsäure etc., ferner Bleihydroxyd:

$$Pb<^{OH}_{OH} \rightleftarrows \overset{++}{Pb} + 2\overset{-}{OH} \text{ und}$$

$$Pb<^{OH}_{OH} \rightleftarrows \overset{--}{PbO_2} + 2\overset{+}{H} \text{ oder } Pb<^{\overset{-}{O}}_{OH} + \overset{+}{H}.$$

Die eben dahin gehörige Eigenschaft der Albumine, sowohl Natronlauge als Salzsäure zu binden, ist wichtig für die Theorie der Färbung, indem die Wollfaser sowohl saure wie basische Farbstoffe annehmen kann.

Für die zweifache Spaltung solcher Elektrolyte gilt die Formel:

$$\frac{c_{anion} \cdot c_{kation}}{c^2_{undiss.}} = \frac{k_s \cdot k_b}{k_w}$$

worin k_s die Konstante der H-Abspaltung, k_b die der OH-Abspaltung und k_w die der Wasserdissociation ist. Ist das Salz Bodenkörper, so wird $c_{undiss.}$ konstant und es resultirt das Löslichkeitsprodukt

$$c_{anion} \cdot c_{kation} = \text{konst.}$$

Ferner gilt auch die Gleichung

$$c_{anion} + c_{\overset{-}{OH}} = c_{kation} + c_{\overset{+}{H}}.$$

Für solche Salze, die gleichzeitig beides abspalten können, innere Salze und Anhydride (Zwitterion nach Küster), z. B. Glykokoll:

$$HO\text{-}H_3N\text{-}CH_2COOH \rightleftarrows H_3\overset{+}{N}CH_2\overset{-}{COO} + \overset{+}{H} + \overset{-}{OH}$$

besteht die Gleichung

$$\frac{c_{hydrat}}{c_{anhydrid}} = k_{hydr.} \cdot k_w.$$

Bei der experimentellen Untersuchung der hierher gehörigen Stoffe Glykokoll, Sarkosin und Betaïn durch Messung der Hydrolyse ihrer Natron- und salzsauren Salze zeigte sich die merkwürdige Thatsache, dass die stärkere Säure zugleich auch die stärkere Base ist. Folgende Tabelle enthält den hydrolysirten Bruchtheil der Salze bei $v = 64$ Liter und 25°

	im Chlorhydrid	im Natronsalz
Glykokoll	0,39	0,047
Sarkosin	0,47	0,074
Betaïn	0,61	0,99.

Messungen der Verseifungsgeschwindigkeiten bestätigten dieses Resultat. Ebenfalls hierher gehört die Methylorange.

1) Jahrb. 5. 68.

Hierzu bemerkt Ostwald[1], dass man zwischen den Fällen $ROH \rightleftarrows \overset{+}{R} + \overset{-}{OH}$ oder $\overset{-}{RO} + \overset{+}{H}$ und den Fällen der Formel $R\begin{smallmatrix}<OH\\<H\end{smallmatrix}$ unterscheiden müsse, da bei letzteren nicht der Wasserstoff des Hydroxyls für die saure Spaltung in Frage kommt. Daran schliesst sich eine Diskussion zwischen Bredig und Küster über die Stärke der Methylorange und den Ort der Abspaltung des Wasserstoffions bei derselben, die erst durch weitere Versuche zu entscheiden wäre.

Konstitution anorganischer Verbindungen. — Unmittelbar an die Arbeit von Jones und Mackay[2] über die Konstitution von Doppelsalzen in Lösungen schliesst sich eine weitere von H. C. Jones und N. Knight, Beitrag zum Studium wässeriger Doppelsalzlösungen.[3] Verfasser haben jedoch nicht die Dissociationsverkleinerung durch Zusatz eines gleichen Ions, abgesehen von der Doppelsalzbildung, bei ihren Berechnungen in Betracht gezogen, wodurch die Differenzen zwischen den Beobachtungen und den Berechnungen aus der Summe der Leitfähigkeiten der Einzelsalze grösser werden, als bei den Arbeiten von Gregor Archibald und Kay.[4] — Die Arbeit enthält eine grosse Menge von sorgfältig ausgeführten Leitfähigkeitsmessungen, deren Aufzählung hier als Litteraturnachweis für Leitfähigkeiten folgen möge. Alle Messungen sind bei 25° ausgeführt. 1. Tabellen von $2NaCl ZnCl_2$. Aus den Leitfähigkeiten von $NaCl$ und $ZnCl_2$ (nach Kohlrausch) berechnet sich für eine 1,75 normale Lösung die Leitfähigkeit zu 274,0; gefunden wurde 143,8, woraus sich schliessen lässt, dass das Doppelsalz hier nur zum kleinen Theil zerfallen ist. Bei sehr grossen Verdünnungen, wie z. B. 0,001 normal, ist es jedoch gänzlich zerfallen. Letzteres ist bei den meisten weiter untersuchten Doppelsalzen der Fall. — 2. Tabellen für die Leitfähigkeit von $NH_4Cl MgCl_2 6H_2O$, sowie von NH_4Cl und $MgCl_2$. Bezeichnet μ_D die Leitfähigkeit des Doppelsalzes und μ_S die Summe der Leitfähigkeiten der Komponenten, so ist μ_D bei $v = 1{,}92$, d. h. in ca. 0,5 normaler Lösung $= 201{,}8$, $\mu_S = 232{,}4$. — 3. Tabellen für $KCl MgCl_2$. Bei $v = 1{,}95$ ist $\mu_S = 236{,}7$, $\mu_D = 195{,}8$, Diff. $= 40{,}9$. — 4. Tabellen für $SrCl_2 2CdCl_2$, $SrCl_2$ und $CdCl_2$; bei $v = 2{,}18$ ist $\mu_S = 193{,}4$, $\mu_D = 127{,}0$, Diff. $= 66{,}4$. Eine Messung eines Gemisches solcher Chloride, die kein Doppelsalz bilden, $KCl + NH_4Cl$ und $KCl + 2NH_4Cl$, er-

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 6. 36.
2) Jahrb. 4. 39.
3) Am. chem. Journ. 22. 110—141.
4) Jahrb. 5. 81 ff.

gab eine Differenz von 24,1 bei $\mu_S = 203,4$ ($v = 1$), resp. 41,2 bei $\mu_S = 292,7$ ($v = 1$). Die Grössenordnung der Differenz ist kleiner als diejenige bei den Doppelsalzen, so dass der Schluss, dass die Doppelsalze in der Lösung existiren, noch mehr Sicherheit gewinnt. Es ist zu bemerken, dass bei dem Doppelsalz $SrCl_2 2CdCl_2$ die Differenz auch bei $v = 9000$ noch nicht verschwunden ist.

Die Messungen über Doppelbromide enthalten Tabellen der Leitfähigkeit von $BaBr_2 CdBr_2 4H_2O$; $BaBr_2$; $CdBr_2$; $KBrCdBr_2 \frac{1}{2} H_2O$; KBr; $2NaBr 3CdBr_2 6H_2O$; $NaBr$; $3NH_4BrZnBr_2$; NH_4Br.

Die letztgenannten Doppelsalze sind nach Angabe der Verfasser bisher nicht bekannt. Bei diesen Doppelsalzen sind die Differenzen so gross, dass auf eine Existenz der Doppelsalze in konzentrirten Lösungen zu schliessen ist. Mit Ausnahme des $NH_4BrZnBr_2$ behalten die sämmtlichen untersuchten Bromdoppelsalze eine Differenz auch bei den grössten Verdünnungen bei. Man muss also annehmen, dass dieselben nicht in einfache, sondern in komplexe Ionen zerfallen, was bei den Cadmium- und Zinksalzen schon deshalb plausibel ist, weil die Salze dieser Metalle sehr gern in ihren Lösungen unter sich komplexe Ionen bilden, was die Unregelmässigkeiten in den Ueberführungszahlen beweisen. Jedenfalls wäre es interessant, für die von den Verfassern gemachten Messungen die Differenzen, die durch Dissociationsrückgang nach dem Massenwirkungsgesetz zu berechnen sind, mit den gefundenen zu vergleichen, um daraus eventuell ein dem Ostwaldschen analoges Dissociationsgesetz für Doppelsalze zu finden. Ferner sind für die Doppelsalze, bei denen die Differenz auch in verdünntesten Lösungen nicht verschwindet, die also vom erwähnten Dissociationsgesetz eine Ausnahme bilden würden, die Ueberführungszahlen zu ermitteln, um zu erfahren, inwieweit sich komplexe Ionen bilden. Letztere Aufgabe wollen die Verfasser jetzt in Angriff nehmen.

In gleicher Weise haben H. C. Jones und Kenjiro Ota[1] (Beitrag zu unserer Kenntniss wässeriger Lösungen von Doppelsalzen) die Doppelsalze $2KClZnCl_2$; $KClCdCl_2$; $NaClAlCl_3$ und $2NH_4ClHgCl_2$ gemessen und gefunden, dass sie in weit grösserem Maasse in der Lösung als komplexe Salze bestehen als die Alaune. In 1—1½ normalen Lösungen ist für

Kaliumzinkchlorid	40 %
Kaliumcadmiumchlorid	26 „
Natriumaluminiumchlorid	13 „
Ammoniummercurichlorid	12 „

1) Am. chem. Journ. 22. 5—14.

Unterschied zwischen den Leitfähigkeiten der Doppelsalze und den aus den Leitfähigkeiten der einzelnen Salze berechneten Werthen. Bei grossen Verdünnungen sind dagegen auch diese Salze fast vollkommen zerfallen.

Die von Kohlrausch bei der Elektrolyse des Platinchlorids gefundenen Abweichungen vom Faraday'schen Gesetz[1] haben eine Reihe von Arbeiten über dieses Salz veranlasst. Die von Hittorf und Salkowski, sowie von Dittenberger und Dietz gemachten Ueberführungsversuche sollen unter dem betreffenden Kapitel (S. 130) besprochen werden. Zunächst ist eine Arbeit, die man ein Muster von Uebersichtlichkeit nennen kann, von Miolati[2] über die Konstitution des Platintetrachlorids veröffentlicht worden. Leitfähigkeitsmessungen zeigten zunächst eine starke Abhängigkeit von der Zeit, die nach der Auflösung des Salzes verflossen ist. Die niedrigsten vom Verfasser erhaltenen Werthe sind (neue Einheiten):

$\frac{1}{m}$ =	32	64	128	256	512	1024
Λ =	108,9	141,1	179,2	221,4	262,2	294,7.

Die erhaltenen Zahlen laufen denen der selenigen Säure völlig parallel, und da diese sich wie eine einbasische Säure verhält, muss man auch annehmen, dass sich die in den Platintetrachloridlösungen enthaltene Säure H_2PtCl_4O oder $H_2PtCl_4(OH)_2$ in die Ionen $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{H}PtCl_4O$ bezw. $H\overset{-}{Pt}Cl_4(OH)_2$ spaltet. In Bezug auf die Leitfähigkeitszunahme schliesst sich Verfasser Wagner's (S. 84) Ansicht an, dass sie durch einen Zerfall nach der Formel

$$2\left[Pt\,{}^{OH_2}_{Cl_4}\right] \rightleftarrows PtCl_6H_2 + PtCl_2(OH)_2$$

bewirkt wird. Die entstandene Platinchlorwasserstoffsäure würde dann für sich allein mehr leiten als die doppelte äquivalente Menge der ursprünglichen Säure. Acidimetrische Messungen mit Phenolphtaleïn und Alkali ergeben Bibasicität der erstandenen Säure.

Neutralisirt man eine starke Säure, so wird die Leitfähigkeit mit zunehmender Neutralisation abnehmen, weil das bewegliche H-Ion verschwindet, am Neutralisationspunkt wird die Leitfähigkeit ein Minimum haben, um dann wegen der zunehmenden OH-Ionen wieder zu wachsen. Schwache Säurelösungen werden von Anfang an Zunahme der Leitfähigkeit aufweisen, da das stärker als die Säure

1) Jahrb. **4**. 89.
2) Zeitschr. f. anorg. Chem. **22**. 445—465.

dissociirte Salz entsteht; am Neutralisationspunkt wird eine Unstetigkeit zu finden sein. Verhält sich eine zweibasische Säure wie die Vereinigung zweier starker einbasischer (d. h. ist der van't Hoff'sche i-Werth nahe 3; Schwefelsäure), so wird man bei der Neutralisation ein Minimum wahrnehmen, wenn zwei Aequivalente Alkali zugesetzt sind. Sind die i-Werthe der Einheit nahe, d. h. die Säure verhält sich wie eine Vereinigung zweier schwacher Säuren, so wird sie sich wie die einbasische schwache Säure verhalten, jedoch zwei unstetige Punkte aufweisen (Tellursäure). Der häufigste Fall wird sein, wo das eine Wasserstoffion stark, das andere schwach saure Eigenschaften hervorruft, d. h. i ist nahe 2 (schweflige Säure). Hier wird ein Minimum der Leitfähigkeit auftreten nach Zusatz von einem Aequivalent Alkali, darauf eine Zunahme, die aber nach Zusatz des zweiten Aequivalentes eine Unstetigkeit aufweisen wird. Eine solche Säure ist nun die Platinchloridlösung, wie Neutralisationsversuche mit verschiedenen Alkalien zeigen.

Sehr instruktiv ist der Neutralisationsversuch mit Ammoniak. Fig. 22 enthält den Zusatz von Ammoniak als Abscisse, die Leitfähigkeit als Ordinate. Die Leitfähigkeit sinkt zunächst, die Wasserstoffionen verschwinden, bis die Hälfte des Wasserstoffes neutralisirt ist; dann steigt sie, weil die nur in geringem Maasse abgespaltenen weiteren Wasserstoffatome durch das weit mehr abgespaltene NH_4 ersetzt werden. Ist die Neutralisation eine völlige, so steigt die Kurve plötzlich langsamer, weil die Veränderung der Lösung nur in dem Zusatz des schwach leitenden Ammoniaks besteht.

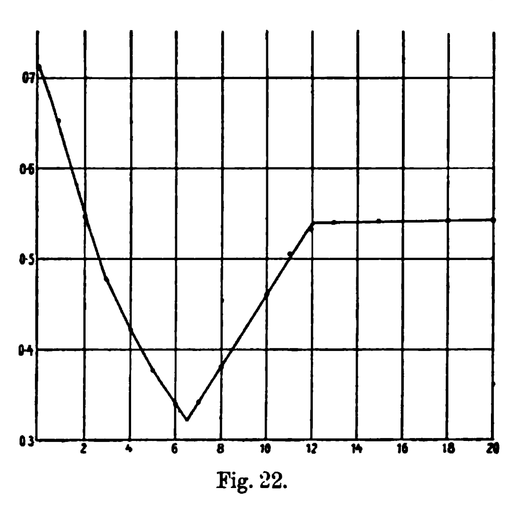


Fig. 22.

Von den nun folgenden Darstellungen von Salzen dieser Säure ist die Leitfähigkeitsmessung des Natriumsalzes zu erwähnen:

v =	32	64	128	256	512	1024
Λ =	92,1	96,1	99,5	103,4	110,1	112,8.

Der Werth $\mu_{1024} - \mu_{32} = 20,7$ deutet ebenfalls auf eine zweibasische Säure. μ_∞ ist gleich 118, womit sich die Wanderungsgeschwindigkeit für $\frac{1}{2} PtCl_4(OH)_2$ zu $118 - 44,4 = 73,6$ ergiebt.

In seiner Habilitationsschrift „Maassanalytische Studien“[1], deren Theile einzeln veröffentlicht sind unter den Titeln: Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Salzsäure[2], Ueber Titerstellung in der Jodometrie[3], Ueber Volummessung von Flüssigkeiten und über die Darstellung von Normallösungen[4], behandelt J. Wagner bei der Betrachtung der katalysatorischen Wirkung von Metallchloriden bei der Umsetzung zwischen Kaliumpermanganat und Salzsäure die Konstitution des Platintetrachlorids. Die beschleunigende Wirkung der Metallchloride $FeCl_2$ und $CdCl_2$ beruhen nach Annahme des Verfassers auf Anwesenheit von Metallchlorwasserstoffsäuren in der Lösung; dieselben werden durch $KMnO_4$ zu Chlorid zurückverwandelt. Der Einfluss ist verschieden, je nachdem die Metallchlorwasserstoffsäure leichter durch das Permanganat oxydirt wird als die Salzsäure selber. Das Platinchlorid katalysirt ebenso stark als die Platinchlorwasserstoffsäure. Verfasser nimmt an, dass die Platinchlorwasserstoffsäure nicht in nennenswerthem Grade in $PtCl_4$ und HCl zerfällt, sondern selbst nach der Formel

$$H_2PtCl_6 + O = H_2O + PtCl_4 + Cl_2$$

vom Permanganat oxydirt wird. Das $PtCl_4$ verbindet sich mit Wasser und kann ebenfalls durch Permanganat zerfallen in

$$H_2PtCl_4O + O = H_2O + PtCl_4 + O.$$

Die Zersetzung des Permanganats ist in diesem Falle natürlich unbegrenzt. Diese Reaktionen können aber nur eintreten, wenn die Zersetzungspunkte der beiden Stoffe niedriger liegen als der der Salzsäure selber, was für Platinchlorwasserstoffsäure, sowie auch für Goldchlorid nachgewiesen wurde. — Verfasser nennt solche Stoffe, die zwar keine Reaktionsbeschleunigung, aber eine weitergehende Umsetzung bewirken, ohne dabei zerstört zu werden, wie z. B. H_2PtCl_4O, Pseudokatalysatoren.

Das oft sehr von den anderen Metallen abweichende Verhalten des Quecksilbers, wie seine anomalen Reaktionen, die Bildung

1) Habilitationsschrift Leipzig, Verlag O. Leiner, Leipzig.

2) Zeitschr. f. phys. Chem. **28**. 33—78.

3) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **19**. 427—453. Dieser Theil behandelt die Brauchbarkeit der verschiedenen Oxydationsmittel. Da derselbe von mehr chemischem Interesse ist, muss ein Hinweis auf diese für die in der Praxis wohl verbreitetste Analysenmethode, die titrimetrische, sehr interessante und wichtige Arbeit genügen.

4) Zeitschr. f. phys. Chem. **28**. 193—219. Hier ist die jedenfalls schwierige, zeitraubende und grösste experimentelle Exaktheit erfordernde Aufgabe behandelt worden, die Fehler bei der titrimetrischen Analysenmethode quantitativ zu diskutiren. Auch hier kann die Lektüre sehr empfohlen werden.

stabiler Quecksilberkohlenstoff- und Quecksilberstickstoff-Verbindungen und die besonders grosse Abhängigkeit der Ionenbildung von der Natur des Anions, hat H. Ley und H. Kissel[1] veranlasst, die Leitfähigkeiten gewisser Verbindungen des zweiwerthigen Quecksilbers zu messen und von diesen Messungen aus die Eigenschaften derselben zu betrachten (Beiträge zur Chemie des Quecksilbers).

1. Quecksilbersalze von Nichtsauerstoffsäuren (25°).

v	$HgCl_2$	$HgBr_2$	$Hg(CN)_2$
32	2,18	—	0,18
64	3,32	—	—
128	5,10	1,3	—

Im Einklang mit der geringen Leitfähigkeit des $Hg(CN)_2$ steht das Ausbleiben der Reaktion des $Hg(CN)_2$ mit KOH und KJ, während $HgCl_2$ dieselbe zeigt.

Quecksilberacetamid: $v = 32$, $\lambda = 0{,}33$. Es lässt sich gegen HCl mit Methylorange titriren, es ist also wahrscheinlich, dass das Salz Wasser addirt und so eine, und zwar äusserst schwache Base bildet:

$$Hg\begin{matrix} \diagup NHCOCH_3 \\ \diagdown NHCOCH_3 \end{matrix}$$
$$\wedge$$
$$H\ OH$$

Diese Base bildet bei Salzsäurezusatz das nach der Formel

$$\frac{Hg}{2} - \underset{H\ Cl}{\overset{}{\underset{\wedge}{NHCOCH_3}}} \rightarrow \frac{Hg}{2}Cl + NH_2COCH_3$$

zerfallene Chlorhydrat, wie die Leitfähigkeiten, die in der Grössenordnung des $HgCl_2$ liegen, wahrscheinlich machen. — Quecksilbersuccinimid zeigt ein ganz ähnliches Verhalten, zerfällt aber nicht schliesslich in $HgCl_2$ und $NHC_4H_4O_2$. — Quecksilberglykokoll verhält sich ganz wie Hg-Acetamid, reagirt alkalisch und lässt sich mit Salzsäure titriren. Leitfähigkeit bei 25° und $v = 32$ ist $0{,}38 \times 10^{-8}$. Mit NaOH tritt die Ionenreaktion nicht ein, wohl aber mit KJ. Dies Verhalten weist auf eine Hg — N-Bindung hin, so dass die Konstitution

$$\begin{matrix} & H\ H & \\ & \vee & \\ \frac{Hg}{2} - & N & - CH_2 \\ & | & | \\ & O & - CO \end{matrix}$$

sein wird. Die Bindung zwischen Hg und N ist also nicht sehr fest,

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**. 1357—1368.

z. B. durch KJ lösbar. Da $Hg(CN)_2$ im Gegensatz hierzu selbst beim Kochen mit KJ nicht reagirt, so scheint es eine andere, und zwar Hg — C-Bindung zu enthalten.

2. Quecksilbersalze von Sauerstoffsäuren: Die Leitfähigkeit $\times 10^8$ ist:

	$v = 32$	$v = 64$
$(C_2H_5CO_2)_2Hg$	5,22	7,6
$(CH_3CO_2)_2Hg$	5,4	8,1
$(OHCH_2CO_2)_2Hg$	11,2	17,3
$(ClCH_2CO_2)_2Hg$	28,4	44,1

Die Leitfähigkeit steigt also wie bei den dazu gehörigen Säuren in der Reihenfolge: Propionat, Acetat, Glykolat, Chloracetat. Ferner zeigt jedes Salz mit wachsender Verdünnung eine sehr grosse Zunahme der Leitfähigkeit, wie weitere Tabellen zeigen, so dass eine starke hydrolytische Dissociation wahrscheinlich ist. — Unterscheidet man zwischen Salzen mit schwacher Basis oder schwacher Säure, und Salzen mit schwacher Basis und schwacher Säure, so gehört Quecksilberperchlorat dem Verlauf der Leitfähigkeit nach zur ersten Klasse (Leitfähigkeit $> 100 \cdot 10^{-7}$ bei $v = 32$). Das starke Anwachsen der Leitfähigkeit mit der Verdünnung weist auf Hydrolyse hin, die durch Titrirbarkeit gegen NaOH mit Phenolphthaleïn und durch Inversion von Zucker nachgewiesen wurde.

3. Man kann das Verhalten der Quecksilbersalze benutzen, um die Stärke von Säuren, die sonst wegen Schwerlöslichkeit oder Zersetzlichkeit nicht messbar sind, aus denselben abzuschätzen, sowie daraus auf die Bindungsweise Schlüsse zu ziehen. So fanden Verfasser, dass salpetrige Säure etwa so stark wie Essigsäure ist und sein Quecksilbersalz keine Hg — N-Bindung hat, also nicht Hg — NO_2 zu schreiben ist. Die Methylnitramin-Merkuriverbindung zeigt, dass in ihr das Methylnitramin eine Hydroxylverbindung

$$CH_3 - N - NO - OH$$

und nicht ein Alkylamin

$$CH_3 - N - H - NO_2$$

ist, woraus weiter rückwärts zu schliessen ist, dass auch im freien Methylnitramin eine Hydroxylverbindung vorliegt. Das Knallquecksilber verhält sich elektrolytisch wie $Hg(CN)_2$, d. h. leitet ausserordentlich schlecht ($v = 513$, $\mu = 0{,}7 \cdot 10^{-7}$). Es scheint eine sehr schwache Säure zu sein; es enthält keine Hg — O-Bindung, sondern eine Hg — N- oder Hg — C-Bindung. Dafür spricht auch die gemeinsame Ueberführung des $Hg(CN)_2$ und $HgC_2N_2O_2$ durch

Natriumamalgam in das entsprechende Natriumbromsalz unter Abscheidung von Hg. Für die Knallsäure werden so die tautomeren Formeln

$$\underset{\diagdown O \diagup}{C - NH} \text{ resp. } H - \underset{\diagdown O \diagup}{C = N} \text{ oder } H - C - N = O$$

wahrscheinlich. Die Leitfähigkeitsbestimmungen von Quecksilbernitroform zeigen, dass dieses Salz sehr stark hydrolytisch und elektrolytisch gespalten ist, ähnlich wie die von Hantzsch und Rinckenberg untersuchte Wasserstoffverbindung des Nitroform. Beide haben also wahrscheinlich ähnliche Konstitutionsverschiedenheiten: in Lösungen nicht dissociirender Medien

$$\frac{Hg}{2} C(NO_2)_3,$$

wohingegen durch Wasser eine HgO-Bindung durch Verschiebung entsteht und die Verbindung so den Charakter eines wahren Salzes erhält:

$$\frac{Hg}{2} O \cdot NO : C(NO_2)_2 \rightleftarrows \frac{\overset{+}{Hg}}{2} + O \cdot N\overset{-}{O} : C(NO_2)_2.$$

Die Molekulargrösse bleibt in beiden Lösungen dieselbe. Nach Hantzsch's Vorgang (Pseudosäure) könnte man auch hier zwischen „wahrem Salz" und „Pseudosalz" unterscheiden.

Nach allem lassen sich demnach von den wichtigsten Bindungsformen des Quecksilbers in den Salzen desselben die Hg — O-Bindungen von Hg — C- und Hg — N-Bindungen scharf unterscheiden, und es ist das Studium der Hg-Verbindungen als diagnostisches Mittel zur Erforschung der Natur der Wasserstoffbindungen häufig von Interesse.

Uran ist, soweit bisher bekannt, das Metall mit dem höchsten Molekulargewicht, und bietet dadurch Interesse, dass es wegen seiner hohen Werthigkeit nicht mehr im Stande ist, allein als Ion aufzutreten, sondern dazu der Anlagerung des Sauerstoffes bedarf. Das so entstehende metallische Radikal Uranyl, UO_2, ist bereits von Hittorf als Kation $\overset{++}{UO_2}$ im Uranylchlorid mit Hilfe von Ueberführungsbestimmungen erkannt worden. C. Dittrich[1] hat eine systematische physikalisch-chemische Untersuchung unternommen: Die Uranylsalze vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus betrachtet. Dieselbe beginnt mit Leitfähigkeitsmessungen einiger Salze bei 25°.

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **29**. 449—490; Dissert. Leipzig 1899.

v	Uranylnitrat $^1/_2 UO_2(NO_3)_2$	Uranylchlorid $^1/_2 UO_2 Cl_2$	Uranylsulfat $^1/_2 UO_2 SO_4$
1	—	—	10,69
4	74,09	74,94	16,02
16	88,23	90,62	23,89
64	100,8	104,4	38,91
256	115	119,6	63,55
1024	131,5	137,9	96,98
4096	151,8	164,3	142

Die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Verdünnung ist schon bei dem Nitrat und Chlorid anomal gross, was auf stufenweise Dissociation schliessen lässt. Noch grösser ist sie beim Sulfat, hier kann man vielleicht die Ionen

$$\overset{++}{UO_2};\ (\overline{SO_4})_2\,\overline{UO_2};\ SO_4(\overset{++}{UO_2})_2;\ \overline{\overline{SO_4}}$$

annehmen, die zum Theil durch Anlagerung entstanden sind. Auch Hydrolyse, die von Knoblauch schon beobachtet wurde, würde die anomale Steigerung deuten, so dass ein Zusammenwirken derselben mit der stufenweisen Ionisation anzunehmen ist. Messungen der invertirenden Wirkung auf Rohrzucker zeigten denn auch, dass von einem Aequivalent Uranylnitrat 0,036 Aequivalente bei 65° hydrolytisch gespalten sind. — Eine Anzahl Leitfähigkeitsmessungen an organischen Uranylsalzen brachten das Ergebniss, dass die Leitfähigkeiten der Uranylsalze mit der Stärke der Säuren zunehmen. Folgende Tabelle enthält unter K die Affinitätskonstanten der betreffenden organischen Säuren.

	μ_{64}	μ_{128}	μ_{256}	K
Uranylpropionat . . .	15,38	19,42	23,67	0,0013
„ acetat	17,32	21,91	26,60	0,0018
„ benzoat	19,45	25,83	33,12	0,0060
„ lactat	20,65	27,11	36,40	0,0138
„ glycolat	20,60	26,53	34,33	0,0152
„ formiat	32,57	37,42	41,64	0,0214
„ salicylat	36,12	47,53	59,03	0,102
„ monochloracetat .	48,38	58,46	67,13	0,155
„ dichloracetat . .	53,51	62,97	71,95	5,14
„ trichloracetat . .	67,40	74,66	79,94	121

Die Leitfähigkeiten der organischen Uranylsalze gehen also mit den Affinitäten ihrer Säuren parallel und scheinen wie diese konstitutive Eigenschaften zu besitzen. Gemessen wurden ausserdem noch die Leitfähigkeiten von Uranyloxalat, Uranyltartrat, Uranylcitrat, Uranylpikrat. — Aehnliche Ergebnisse er-

brachten Molekulargewichtsbestimmungen. Das Nitrat und Chlorid sind bei $^1/_1$ äquivalenter Lösung schon zu 78% bez. 81% dissociirt, bei $^1/_{16}$ äquivalenter zu 94% bez. 95%. Der Werth für i (aus der van't Hoff'schen Gleichung) liegt selbst bei konzentrirteren Lösungen schon über 2, und nähert sich der Zahl 3 mit der Verdünnung. Beim Sulfat, Acetat und Tartrat ist der Dissociationsgrad zunächst kleiner als 0, d. h. es findet neben der Dissociation auch Association statt, es treten Moleküle zu Komplexen zusammen. — Die Wanderungsgeschwindigkeit des Uranyls ergiebt sich im Mittel zu **56**.

Die Komplexität von Mischungen der betreffenden Natriumsalze mit den Uranylsalzen wurde durch Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsmessungen nachgewiesen. Es zeigte sich, dass ein grosser Prozentsatz selbstständiger Ionen beim Mischen verschwinden, was nur durch Komplexbildung erklärt werden kann. Besonders eingehend wurden Mischungen von Uranylnitrat mit organischen Natriumsalzen studirt. Eine grosse Anzahl von Tabellen und Kurventafeln zeigen die Abweichungen der Leitfähigkeiten der Gemische von den unter Voraussetzung von Nicht-Komplexbildung berechneten. Im Allgemeinen zeigte sich übereinstimmend mit der Theorie von Abegg-Bodländer, dass um so geringere Neigung vorhanden ist, mit dem Uran ein komplexes Ion zu bilden, je stärker die Säure des Natriumsalzes, und dass ferner das Uran mit stark dissociirten Salzen keine Komplexbildung eingeht. Die Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. Eine weitere Entscheidung über Komplexität bringen qualitative Ueberführungsmessungen. Dieselben geschahen mit dem von Nernst[1] angegebenen Apparat; bringt man die Elektroden in Reagenzröhren, die unten mit einer Membran verschlossen und mit der Säure des zu untersuchenden Salzes gefüllt sind und taucht diese Elektrodenzellen in die Schenkel des Nernstschen U-Rohres, so ergiebt eine einfache qualitative Untersuchung der in den Reagenzröhren befindlichen Lösung auf Uran nach der Elektrolyse die Entscheidung der Frage, ob das Uran mit oder gegen den positiven Strom wandert. Bei allen einfachen Salzen wanderte das Uran als Kation und schied sich als gelbes Uranylhydroxyd oder violettes Uranyloxyduloxydhydrat an der Kathode ab.

Uranylnitrat	+	Natriumnitrat	Uran wandert zur Kathode
„ chlorid	+	„ chlorid	„ „ „ „
„ sulfat	+	„ sulfat	„ „ „ „

1) Jahrb. 4. 9.

Uranylacetat (konz.)	+ Natriumacetat (konz.)	Uran wandert zur	Anode
„ „ (verd.)	+ „ „ (verd.)	„ „ „	Kathode
„ propionat	+ „ propionat	„ „ „	Anode
„ glycolat	+ „ glycolat	„ „ „	Kathode
„ lactat	+ „ lactat	„ „ „	„
„ oxalat	+ „ oxalat	„ „ „	Anode
„ tartrat	+ „ tartrat	„ „ „	„
„ citrat	+ „ citrat	„ „ „	„
„ salicylat	+ „ salicylat	„ { theilweise / „	Anode / Kathode.

Auch das Steigen der Löslichkeit der betreffenden Uranylsalze nach Zusatz des gleichsäurigen Natronsalzes beweist Komplexbildung.

Messungen der Wärmetönungen ergaben als allgemeines Resultat, dass beim Vermischen von Uranylnitrat mit den Natriumsalzen der organischen Säuren eine mehr oder minder starke endotherme Reaktion stattfindet; Uranylnitrat mit Natriumoxalat gemischt giebt eine exotherme Reaktion.

Studien über einige Jodverbindungen machte E. C. Sullivan[1] in der Erwartung, dass Jod im Uebergang von seinen gewöhnlichen Verbindungen zu den Jodoniumbasen seinen Charakter ändern würde und dass der dem Jod zukommende Antheil an den additiven Eigenschaften diese Aenderung zum Ausdruck bringen würde. Zunächst wurden die Leitfähigkeiten des Diphenyljodoniumhydrats $(C_6H_5)_2JOH$, sowie des salz- und salpetersauren Salzes desselben gemessen. Es ergab sich, dass die Base fast so stark ist wie Natronlauge. Sie rangirt also nicht mit Ammoniak, sondern mit Tetraalkylammoniumbasen (nach Hantzsch S. 98 ist Ammoniak eine ebenso starke Base, die jedoch leicht in NH_3 und Wasser zerfällt und daher in ihren Lösungen wegen der geringen Anzahl der vorhandenen NH_4OH-Moleküle schlecht leitet; bei Tetraammonium und dem Jodonium kann jedoch ein analoger Zerfall nicht eintreten). Auch die Verseifungsgeschwindigkeiten ergaben sich nahe so gross wie die des Natrons, d. h. die OH-Ionenkonzentration ist in beiden nahe die gleiche. Um festzustellen, ob dem dreiwerthigen Jod eine andere Atomrefraktion zukommt als dem einwerthigen, wurde die Refraktion des Nitrats, des Chlorids und des Sulfats von Diphenyljodonium in wässeriger Lösung gemessen. Es fanden sich folgende nach den beiden bekannten Refraktionsformeln

$$\frac{n-1}{d} \quad \text{und} \quad \frac{n^2-1}{n^2-2} \cdot \frac{1}{d}$$

berechneten Werthe für R und R_1 für die D-Linie:

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 28. 523—545.

	R	R_1
Jod in Jodbenzol	25,9	14,1
„ als Ion	28,3	16,6
„ in Diphenyljodonium . . .	27,9	17,1
„ in Jodbenzolchlorid . . .	36,8	18,7

Verfasser verglich das elektrische Potential des Jodbenzolchlorids mit dem des freien Chlors; das des Chlors ist etwas höher. Ebenso wurden die Potentiale der Lösungen von JCl, RbClJCl und RbCl + JCl in Salzsäure gleich befunden, was darauf hindeutet, dass bei allen dreien dieselben elektrisch wirksamen Bestandtheile vorhanden sind. Einzelheiten siehe in Kapitel „Elektrische Energie".

Die Frage, ob bei der Lösung von Jodchlorid in Salzsäure eine molekulare Kondensation von HClJCl stattfindet, wird durch Gefrierpunktsbestimmungen bejaht, da die Gefrierpunktserniedrigung zu klein ist. Andererseits beweist das Vorhandensein einer, wenn auch kleinen Erniedrigung, sowie die Ausscheidung von freiem Jod, dass eine Zersetzung stattfindet, die eine Vermehrung des gefrierpunktserniedrigenden Gliedes nach der Gleichung

$$5\,JCl + 3\,H_2O = 5\,HCl + HJO_3 + 2\,J_2$$

bedingt. Leitfähigkeitsmessungen bestätigten im Allgemeinen obige Resultate. Doch verläuft der Vorgang nicht einfach nach obiger Gleichung, denn die beobachteten Leitfähigkeitswerthe stehen weit hinter den unter Annahme obiger Zersetzungsformel berechneten zurück.

Bei Gefrierpunktsmessungen an Zinnchloridlösungen hat Loomis ausserordentlich viel höhere Werthe der Erniedrigungen gefunden, als der einfachen Dissociation entspricht. Auch ändert sich die Leitfähigkeit solcher Lösungen stark mit der Zeit. W. Foster[1] hat deshalb eine systematische Untersuchung dieser Aenderung vorgenommen. Er fand, dass konzentrirte Lösungen beim Stehen nur sehr wenig ihre Leitfähigkeit verändern; etwas weniger konzentrirte Lösungen ändern sich zuerst, kommen aber bald zu einem Gleichgewicht, während verdünnte Lösungen sich schnell verändern und bald die Leitfähigkeit einer äquivalenten Salzsäurelösung erhalten; in diesen bildet sich ein weisser Niederschlag von Metazinnsäure. Verfasser nimmt folgenden Verlauf der Hydrolyse an:

$$SnCl_4 + 4\,H_2O \rightleftarrows Sn(OH)_4 + 4\,HCl,$$
$$Sn(OH)_4 = H_2SnO_3 + H_2O \text{ (Zinnsäure)},$$
$$5\,H_2SnO_3 = H_{10}Sn_5O_{15} \text{ (unlösliche Metazinnsäure)}.$$

1) Physic. Review **45**. 41—56.

Eine sehr eingehende Arbeit über hydrolytische Dissociation der Salzlösungen[1] liegt von H. Ley vor. Der Lösungsvorgang ist ein sehr komplizirter, z. B. wird man bei der Lösung des Zinntetrachloridchlorammoniums mindestens drei Gleichgewichte haben:

$$1.\ (NH_4)_2SnCl_6 \rightleftarrows 2(\overset{+}{NH_4}) + \overline{\overline{SnCl_6}},$$

$$2.\ (NH_4)_2SnCl_6 \rightleftarrows 2NH_4Cl + SnCl_4,$$

$$3.\ SnCl_4 + 4H_2O \rightleftarrows Sn(OH)_4 + 4HCl.$$

Neben der elektrolytischen Dissociation (1) wird eine Zerfall des Doppelsalzes (2) und die Hydrolyse des einen Spaltstückes (3) vorhanden sein. Man kann also nur durch das Studium der Hydrolyse einen Einblick in den Vorgang gewinnen, ausserdem scheint dasselbe geeignet, die Stärke der Metallbasen unter einander zu vergleichen.

Sind in einer Reaktion (Hydrolyse)

$$SB + H_2O = SH + BOH$$

$\frac{1-x}{v}$, 55,5, $\frac{x}{v}$ und $\frac{x}{v}$ die in der Volumeinheit vorhandenen Mengen der vier Stoffe SB, H_2O, SH und BOH, d_1 d_2 d_3 und d_4 ihre Dissociationsgrade (x ist der gespaltene Bruchtheil des ursprünglichen Salzes SB), so ist die Konstante der hydrolytischen Dissociation

$$K = \frac{x^2}{v(1-x)} \cdot \frac{(1-d_2)(1-d_3)}{55{,}5(1-d_1)(1-d_4)}.$$

Es giebt zwei verschiedene Formeln: für Salze, die aus einem schwachen und einem starken Bestandtheil entstanden sind, und für solche, die zwei schwache Bestandtheile enthalten. Für erstere, welche stark hydrolysirt sind, ergiebt sich Abhängigkeit des Grades der Hydrolyse von der Verdünnung, für letztere aber Unabhängigkeit. Verfasser erklärt die letzteren für überhaupt nicht geeignet zur Bestimmung der Hydrolyse, wie z. B. die Leitfähigkeit für ∞ Verdünnung des Ammoniumacetats sich aus den Wanderungsgeschwindigkeiten richtig berechnet. (ber. 108,4, gef. 106,2). Es giebt aber auch Salze, die weder elektrolytisch noch hydrolytisch gespalten sind, z. B. Quecksilbercyanid. Dies sind Pseudosalze, die durch eine intramolekulare Umlagerung eine so starke Bindung zwischen Metallatom und einem aus der Säure stammenden Atom C, N oder S zustande bringen, dass das Salz einen ganz anderen Charakter bekommt. Der Hydrolyse an die Seite stellen sich analoge Vorgänge in .anderen Lösungsmitteln: Alkoholyse, Aminolyse etc.

---

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **30**. 193—257.

Qualitative Erkennung der Hydrolyse geben die Indikatoren, Titration der Salze, Zersetzung der Salze durch Austreibung der Säure; quantitative Bestimmung der hydrolytischen Dissociation lässt sich durch die Inversionsmethode, die Verseifung von Estern und durch Leitfähigkeitsmessung erreichen.

Die Inversionsmethode bei höherer Temperatur ist zur Bestimmung der Hydrolyse verdünnter Metallsalze brauchbar. Die Konstante der Zuckerinversion für Wasserstoffionen ist zu 16,8 anzunehmen. Der Einfluss der Temperatur auf die Konstante der Zuckerinversion lässt sich auch oberhalb 40° durch die van't Hoff-Arrhenius'sche Formel berechnen. Die Inversionswirkung der Neutralsalze ist unregelmässig und häufig beschleunigt, sehr stark wirken in dieser Richtung Lanthanchlorid und Cerochlorid. Die nach der Methylacetatmethode (Esterbildung) erhaltene Zahl für den hydrolytischen Dissociationsgrad ist von gleicher Grössenordnung, wie die aus der Inversionsmethode erhaltene. Bei Aluminium und Beryllium sind die von Arrhenius aufgestellten Gesetze der Hydrolyse annähernd erfüllt. Schätzung aus den Konstanten der Hydrolyse ergiebt, dass die Base des Berylliums etwa elfmal stärker ist als die des Aluminiums.

Für einige nach der Inversionsmethode untersuchte Salze ergiebt sich: Lithiumsalze verhalten sich wie die andern Alkalisalze, sie sind nicht hydrolytisch dissociirt. Kupfersalze haben merklich saure Reaktion, aber geringe invertirende Wirkung. Berylliumsalze sind stark hydrolytisch gespalten und invertiren erheblich und regelmässig. Die Salze des Magnesiums und Zinks verhalten sich von echten Neutralsalzen wenig verschieden, obwohl beide Neigung zur Bildung basischer Salze aufweisen. Von den ihnen sonst in manchen Punkten ähnlichen Cadmiumsalzen unterscheiden sich die Quecksilbersauerstoffsalze durch eine eminent starke Hydrolyse; die Cadmiumsalze invertiren sehr gering. Aluminiumsalze sind noch stärker hydrolysirt als Berylliumsalze. Verschieden von beiden sind die Salze der Metalle der seltenen Erden: die Chloride des Cers und Lanthans invertiren nur gering, ähnlich den Salzen der stärksten Basen. Weniger als Be und Al sind die Bleisalze hydrolysirt, aber doch merklich; es scheint, als ob die Hydrolyse der letzteren mit der Zeit wächst. (Temperatur von grossem Einfluss!)

Abnormität in dem Wachsen der Leifähigkeit mit der Verdünnung, das heisst Werthe für $\mu_{1024} - \mu_{32}$ (Quecksilbereinheit!), die viel verschieden von den Zahlen $n \cdot 8$ bis $n \cdot 10$ sind (n Werthigkeit), weist entweder auf Polymerisation in konzentrirten Lösungen

oder auf hydrolytische Spaltung in verdünnten hin. Für ersteres sind die Cadmiumsalze ein gutes Beispiel, für letzteres muss man wieder unterscheiden zwischen Salzen mit zwei schwachen Radikalen, z. B. Anilinacetat, die entweder normal sind oder mit sehr geringer Leitfähigkeit bei hohen Konzentrationen einsetzen und nicht erheblich mit der Verdünnung wachsen, und solche mit einem schwachen und einem starken Bestandtheil, deren Δ Werthe (d. h. Werthe für die Differenz $\mu_{1024} - \mu_{32}$) abnorm gross sind. Für letztere kann die Leitfähigkeit ein Maass der Hydrolyse sein. Verfasser hat eine grosse Anzahl Salze gemessen, deren Werthe für einige Verdünnungen und deren Δ Werthe folgende Tabelle zusammengefasst enthält. Temperatur 25°.

	μ_{32}	μ_{1024}	Δ
Yttriumchlorid YCl_3	98	123	25
Lanthanchlorid $LaCl_3$	105,8	131,5	25,7
Luteocobaltchlorid $Co(NH_3)_6Cl_3$	115,4	152,2	36,8
Lanthanacetat $La(C_2H_3O_2)_3$	47,2	89,6	42,4
Ceracetat $Ce(C_2H_3O_2)_3$	43,7	85,5	41,8
Baryumchlorid $BaCl_2$	107,6	126,4	18,8
Baryumacetat $Ba(C_2H_3O_2)_2$	75,3	94,2	18,9
Manganchlorid $MnCl_2$	100,4	118,9	18,5
Manganacetat $Mn(C_2H_3O_2)_2$	62,7	83,7	21
Nickelacetat $Ni(C_2H_3O_2)_2$	60,8	82,5	21,7
Cobaltacetat $Co(C_2H_3O_2)_2$	62,2	84,2	22
Zinkacetat $Zn(C_2H_3O_2)_2$	58,6	83,2	24,6
Cadmiumacetat $Cd(C_2H_3O_2)_2$	51,6	82,5	31,9
Berylliumsulfat $BeSO_4$	62,1	116,3	54,2
Magnesiumsulfat $MgSO_4$	—	—	41
Aluminiumchlorid $AlCl_3$	99,9	138	38
Aluminiumacetat $Al(C_2H_3O_2)_3$	21,3	$\mu_{512} = 41,6$	—
Bleichlorid $PbCl_2$	89,6	120,9	31,3
Bleiacetat $Pb(C_2H_3O_2)_2$	35,4	84	48,6
Uranylnitrat $UO_2(NO_3)_2$	96,9	133,2	36,3

Es ergeben sich als Annäherungswerthe:

$BeSO_4$	bei $v = 1024$	ca. 5%	Hydrolyse,
$AlCl_3$	„ „	„ 4,5%	„
$PbCl_2$	„ „	„ 4,4 „	„
$UO_2(NO_3)_2$	„ „	„ 5,9 „	„
$Hg(ClO_4)_2$	„ $v = 512$	„ 37 „	„
$HgCl_2$	„ $v = 50$	$<$ 2,3 „	„

Die Temperatur beeinflusst die Hydrolyse sehr stark. Die „Säure“ Wasser steigert ihren Dissociationsgrad d, d. h. ihre Stärke sehr mit der Temperatur. (K = Affinitätskonstante.)

t	d	K
0	$0{,}35 \cdot 10^{-7}$	$0{,}12 \cdot 10^{-14}$
10	$0{,}56 \cdot 10^{-7}$	$0{,}31 \cdot 10^{-14}$
50	$2{,}48 \cdot 10^{-7}$	$6{,}2 \cdot 10^{-14}$

Es ist das vielleicht so zu erklären, dass die bei gewöhnlicher Temperatur polymerisirten Moleküle $H_2O:OH_2$ sich mit dem Wachsthum derselben mehr spalten und demgemäss mehr ionenliefernde Moleküle H_2O geben. — Inversionsversuche mit Aluminiumchlorid erwiesen die Steigerung der Hydrolyse; z. B. bei $v = 256$ und $76{,}8^0$ $14{,}4\,^0/_0$, bei $99{,}7^0$ $28{,}2\,^0/_0$.

Eine Untersuchung, die eine alte Streitfrage über den Zustand des Chlors in wässeriger Lösung zu Gunsten der Auffassung, dass das Chlor auf Wasser nach der Gleichung

$$H_2O + Cl_2 = HCl + HClO$$

zum grossen Theil einwirkt, wohl definitiv schlichtet, die ferner für die Chloratbildung von Interesse erscheint und die drittens sehr geeignet ist, denjenigen, die noch nicht an die Spaltung der gelösten Salze in Ionen glauben wollen, eindringlich die unumgängliche Nothwendigkeit der Annahme der Arrhenius'schen Theorie zu predigen, ist die über die Hydrolyse des Chlors von A. A. Jakowkin[1]. Der Verfasser untersuchte die Einwirkung des Chlors mit Ausschluss des Lichtes auf verschiedenen Wegen. Der eine beruht auf der Leichtflüchtigkeit der unterchlorigen Säure gegenüber der Salzsäure. Leitet man also Chlor durch erwärmtes Wasser und fängt die Gase in einem zweiten Gefäss bei niedrigerer Temperatur auf, so wird, falls obige Reaktionsgleichung richtig ist, in der Vorlage Unterchlorsäure zu finden sein, im Reaktionsgefäss Salzsäure zurückbleiben. Die zweite Methode beruht auf der Vertheilung des Chlors zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff. Schüttelt man Chlor mit Wasser und CCl_4, so geht ein Theil desselben, dessen Menge sich nach dem Vertheilungskoeffizienten bestimmt, in letzteres, ein Theil, sowie die gesammte Salzsäure und Unterchlorsäure bleiben im Wasser zurück. Aus der angewandten und der in das CCl_4 übergegangenen Menge Chlor berechnet sich der Grad des Umsatzes. Dieser Weg ist ungenau, wenn die Hydrolyse gering ist, und wird durch den dritten, den der Leitfähigkeitsmessung, ergänzt. Die Leitfähigkeit der resultirenden Lösung ist zusammengesetzt aus der der Salzsäure und der der unterchlorigen Säure; letztere, an und für sich gering, wird durch die Anwesenheit der Salzsäure noch zurückgedrängt und kann gegen sie

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **29**. 613—657.

vernachlässigt werden. Die Grösse der Leitfähigkeit ergiebt also die Menge Salzsäure, d. h. den zerfallenen Antheil des Chlors.

Die Reaktion des Chlors mit Wasser ist reversibel, sie verläuft bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustand; entstände aus dem Cl_2H_2O nur ein Molekül Salzsäure und ein Molekül unterchlorige Säure und wäre elektrolytische Dissociation derselben nicht vorhanden, so könnte nur ein Zusatz dieser beiden Produkte auf die Hydrolyse zurückdrängend wirken. Da ferner die Temperatur, Konzentration des Chlors und die Produkte in der Lösung den Hydrolysationsgrad eindeutig bestimmten, so würde das Massenwirkungsgesetz

$$K = \frac{(A - c)^2}{c},$$

ergeben, worin A die Menge des Gesammtchlors, c das unhydrolysirte Chlor und folglich $A - c$ die Menge der Produkte ist. K müsste bei gegebener Temperatur konstant sein. Wird aber elektrolytische Dissociation, also die Reaktionsgleichung

$$Cl_2aq = (\overset{-}{Cl} + \overset{+}{H} + HClO)aq$$

angenommen, so ergiebt das Massenwirkungsgesetz

$$K' = \frac{(A - c)^3}{c},$$

wenn $HClO$ als undissociirt betrachtet wird, was nahezu richtig ist. Ferner würde der Zusatz von KCl, $NaCl$, $SiCl_4$, $BaCl_2$ etc. keinen Einfluss auf den Hydrolysationsgrad ausüben können, ebensowenig wie Säuren ausser HCl, wenn keine elektrolytische Dissociation vorhanden wäre, wohl aber nach der Dissociationstheorie, da die mit diesen Stoffen in die Lösung gebrachten $\overset{-}{Cl}$- resp. $\overset{+}{H}$-Ionen zurückdrängend wirken müssen. Je stärker die zugesetzte Säure an und für sich dissociirt ist, d. h. je besser sie leitet, desto grösser muss auch ihr Einfluss sein. Ferner muss nach der alten Anschauung Salzsäure dieselbe Wirkung haben wie unterchlorige Säure, nach der Dissociationsauffassung jedoch erheblich höhere. Die auf den drei vorher angegebenen Wegen angestellten Untersuchungen ergaben Konstanz von K', Inkonstanz von K und durchaus übereinstimmende Resultate. Der Einfluss der Chloride war der Theorie entsprechend; die aus dem Massenwirkungsgesetz für den Einfluss abgeleitete Formel entsprach dem Befunde; der Dissociationsgrad der Salze wurde in Rechnung gesetzt. $HgCl_2$, als nicht dissociirt, soll keine Wirkung haben, es erhöht aber die Hydrolyse, vermuthlich weil sich ein undissociirtes komplexes Salz zwischen $HgCl_2$ und HCl bildet. Messungen bei Anwesenheit von Säuren ergaben ebenfalls übereinstimmende

Resultate mit der Berechnung; die Wirkung geht mit dem Dissociationsgrad parallel. Borsäure, die undissociirt ist, wirkt in verdünnten Lösungen nicht. Ebenso zeigen eingehende Tabellen über den Einfluss der unterchlorigen Säure und der Salzsäure, welch letztere sowohl durch ihre Moleküle wie durch ihre Ionen wirkt, völlige Uebereinstimmung zwischen Theorie und Messung.

Die Konstante der Hydrolyse steigt mit der Temperatur, da die Hydrolyse von Wärmeabsorption begleitet ist. Berechnet man nach daraufhin angestellten Versuchen ϱ aus der Gleichung von van't Hoff

$$\ln \frac{k_1}{k} = \frac{\varrho}{0{,}002}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right),$$

so findet sich, dass ϱ zwischen 85 und 95° gleich Null wird, wie zu erwarten war. Die wenig veränderliche Absorptionswärme ist bei gewöhnlicher Temperatur 7,1.

Affinitätskonstanten. — Die Frage, ob die Affinität von Säuren und Basen auch in nicht dissociirenden Lösungsmitteln zum Ausdruck komme, ist von H. Goldschmidt und R. M. Salcher in einer Arbeit: Studien über Aminolyse[1] bejaht worden. Ammoniak z. B. bildet in Wasser durch Anlagerung desselben das dissociirte NH_4OH; in anderen Lösungsmitteln, z. B. Anilin etc., ist solche Anlagerung nicht möglich: werden sich da nun alle Basen gleich verhalten? Die Beantwortung ergiebt sich zum Theil durch kryoskopische Messungen, zum Theil durch die Säuremenge, die ein die zu untersuchende Base enthaltendes Salz an eine andere als Lösungsmittel dienende Base abgiebt. Diese Spaltung der Salze nennt Verfasser Aminolyse. Löst man z. B. salzsaures Pyridin in Anilin, so entsteht eine gewisse Menge salzsaures Anilin und freies Pyridin, die aus dem Einfluss auf die Geschwindigkeit der Umwandlung von

	k	K	$\frac{k}{K} \cdot 10^{-8}$
Chinolin	1,66	$0{,}8 \cdot 10^{-9}$	20
Pyridin	2,32	$2{,}3 \cdot 10^{-9}$	10
Chinaldin	5,31	$4 \cdot 10^{-9}$	11
α-Pikolin	10,7	$4{,}5 \cdot 10^{-8}$ (?)	2,4 (?)
s-Collidin	287,0	$2{,}4 \cdot 10^{-7}$	12
Dimethylbenzylamin	$1{,}05 \cdot 10^{4}$	$1{,}05 \cdot 10^{-5}$	10
Diäthylbenzylamin	$2{,}17 \cdot 10^{4}$	$3{,}56 \cdot 10^{-5}$	6,1
Triäthylamin	$4{,}34 \cdot 10^{5}$	$6{,}4 \cdot 10^{-4}$	6,18

1) Zeitschr. physik. Chem. **29**. 89—118.

Diazoamidokörper in Amidoazokörper bestimmt werden kann. Die relativen aminolytischen Konstanten k werden in vorstehender Tabelle mit den Affinitätskonstanten K in wässeriger Lösung verglichen. Letztere sind zum Theil vom Verfasser selber aus Leitfähigkeitsmessungen, zum Theil (Chinolin und Chinaldin) von Bredig angegeben worden. Man sieht, dass die beiden Konstantenreihen fast proportional sind. Vielleicht erklärt sich das daraus, dass in beiden Vorgängen, sowohl der Hydrolyse als der Aminolyse, der Reaktion der Uebergang vom dreiwerthigen in den fünfwerthigen Stickstoff vorangehen muss.

Auf volumchemischem Wege, d. h. durch Messung der Volumänderungen bei der Mischung von Säure und Base mit Hülfe eines a. a. O.[1] beschriebenen neuen Pyknometers, bestimmte A. Minozzi die Affinität von Säuren in Methylalkohol[2], welche jedoch, da sie mit den von Carrara aus den Leitfähigkeitsmessungen bestimmten Werthen gar nicht übereinstimmen, einer Nachprüfung in Bezug auf die Fehlergrenzen der Methode bedürftig sind. Jedenfalls steht die Trichloressigsäure der Essigsäure in Methylalkohol sehr viel näher als der Salzsäure entgegengesetzt der gegenseitigen Stellung in Wasser.

Aus einer Arbeit: Ueber den Zustand wässeriger Ammoniak- und Aminlösungen,[3] in welcher A. Hantzsch und F. Sebald die Vertheilung der Amine und anderer Körper zwischen verschiedenen Medien untersuchten, sei erwähnt, dass die Verfasser zu dem Resultat kommen, dass die Amine und Ammoniak zum grossen Theil in Lösung nicht als undissociirte Hydroxylverbindungen NH_4OH, NH_3CH_3OH, $NH_2(CH_3)_2OH$, $NH(CH_3)_3OH$, sondern als Hydrate $NH_3 \cdot H_2O$, $NH_2CH_3 \cdot H_2O$, $NH(CH_3)_2 \cdot H_2O$, $N(CH_3)_3 \cdot H_2O$ existiren. Man kann also nicht sagen, dass NH_4OH etc. „schwache“ Basen sind, sondern es ist nur der kleinste Theil von ihnen in einer Konstitution, dass er elektrolytisch zerfallen kann, dieser aber thut es nahezu vollständig. Die vierte Aminbase $(CH_3)_4NOH$ hat jedoch kein übriges H mehr, um Wasser abzuspalten, und kann darum nur als Hydroxylverbindung bestehen; deshalb ist sie auch im krassen Gegensatz zu den anderen etwa dem Kali gleich stark.

Die Dissociationskonstanten einiger sehr schwacher anorganischer Säuren bestimmten J. Walker und W. Cormack[4]

1) Gazz. chim. ital. **29.** I. 406—407.
2) ib. **29.** I. 429—439.
3) Zeitschr. f. phys. Chem. **30.** 258—299.
4) Proc. Chem. Soc. **15.** 208; Centralbl. **1900.** 85.

mit einem Apparat, der sehr genaue Messungen gestatten soll. *k* sind die gefundenen Dissociationskonstanten, 100 m die Dissociationsgrade für $^1/_{10}$ normale Lösungen.

	$k \cdot 10^{10}$	100 m
Salzsäure	—	91,4
Essigsäure	180000	1,3
Kohlensäure	3040	0,174
Schwefelwasserstoff . .	570	0,075
Borsäure	17	0,013
Blausäure	13	0,011
Phenol	1,3	0,0037

Um den Einfluss der Gruppirung der Atome im Molekül auf die Stärke der Säuren kennen zu lernen, bestimmt J. Billitzer (Ueber Affinitätsgrössen gesättigter Fettsäuren[1]) die elektrolytische Leitfähigkeit und Dissociationskonstante *k* folgender synthetisch dargestellter, sehr reiner Säuren.

	k
Normale Valeriansäure	0,00161
Isovaleriansäure	0,00173
Methyläthylessigsäure	0,00168
Trimethylessigsäure	0,000978
Diäthylessigsäure	0,00203
Dimethyläthylessigsäure	0,000957
Isobutylessigsäure	0,00153
Normale Capronsäure	0,00146
Isobuttersäure	0,00162
Normale Buttersäure	0,00154

Die Säuren, bei denen das der Carboxylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom ohne Wasserstoff ist, haben die geringste Dissociation (Typus der Trimethylessigsäure), in der Mitte stehen die normalen Säuren, und die Säuren des Typus Isovaleriansäure sind am stärksten dissociirt.

Ueber die elektrolytische Leitfähigkeit der Hydroresorcine und δ-Ketonsäuren liegen Untersuchungen von R. v. Schilling und D. Vorländer[2] vor, die hauptsächlich chemisches Interesse bieten. Beide Gruppen enthalten kein Karboxyl, sind jedoch durch Alkohol und Mineralsäuren esterifizirbar; sie unterscheiden sich dadurch, dass erstere eine geschlossene, letztere eine offene Kohlenstoffkette bilden, sind aber leicht in einander über-

1) Monatsh. f. Chem. **20.** 666—678.
2) Lieb. Ann. **308.** 184—202.

führbar. Messung der Dissociationskonstanten ergab, dass die sauren Eigenschaften bei Ringschliessung zunehmen. Die Ketonsäuren sind 3—5 Mal so stark als die Hydroresorcine, ferner hat das cyklische Hydroresorcin die Konstante 0,00055, während das acyklische Acetylaceton 0,0000047 hat. Eintritt von Methyl, mehr von Phenyl und noch mehr von Furyl erhöht die sauren Eigenschaften. Die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions des Natronsalzes des Hydroresorcins ist 30,6. Gemessen wurden:

	k
γ-Acetbuttersäure	0,0022
β-Methyl-γ-Acetbuttersäure	0,0027
β-Phenyl-γ- „	0,0032
β-Phenyl-γ-Trimethylacetbuttersäure .	0,0025
Hydroresorcin	0,00055
Methylhydroresorcin	0,00057
Dimethylhydroresorcin	0,00071
Phenylhydroresorcin	0,0012
Furylhydroresorcin	0,0015
Methylhydroresorcylsäureäthylester . .	0,0037
Dimethylhydroresorcylsäuremethylester .	0,0048
Phenylhydroresorcylsäureäthylester . .	0,0061
Nitril der Phenylhydroresorcylsäure . .	0,019
„ „ Phenylmethylhydroresorcylsäure	0,020
Acetylaceton	0,0000047

Konstitution organischer Körper. — Eine grössere Serie von Arbeiten ist von Hantzsch und seinen Schülern geliefert worden, die allerdings hauptsächlich für den Organiker wichtig sind, aber schon dadurch den Elektrochemiker interessiren werden, dass sie die immer mehr steigende Anwendung und die von immer grösseren Kreisen anerkannte Wichtigkeit elektrochemischer Methoden für Lösung organisch-chemischer Fragen, die auf anderem Wege schwer zu finden oder wenigstens noch nicht gefunden ist, ins hellste Licht zu setzen im Stande sind. Die einleitende und für diese Serie grundlegende Arbeit von A. Hantzsch: „Zur Konstitutionsbestimmung von Körpern mit labilen Atomgruppen“[1] enthält folgende Betrachtungen. Die Konstitution tautomerer Verbindungen kann nur dann direkt bestimmt werden, wenn beide Isomere isolirbar sind. Sind sie nicht isolirbar, ist aber das eine ein Elektrolyt, das andere nicht, so kann man durch Leitfähigkeitsmessungen quantitativ den Verlauf

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32.** 575—600.

der Umsetzung des einen Tautomers in das andere verfolgen. So ist z. B. echtes Phenylnitromethan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2$, im freien Zustande stabil, neutral und nichtleitend, also nicht direkt salzbildend, geht aber durch Alkalien in das Iso-Phenylnitromethan $C_6H_5 \cdot CH:NO \cdot OH$ über, im freien Zustande labil, aber den Salzen $C_6H_5 \cdot CH:NO \cdot OMe$ ausschliesslich zu Grunde liegend; letzteres ist sauer, leitet die Elektrizität, und bildet Salze. In fester Form verwandelt es sich langsam wieder in das echte Phenylnitromethan. Dass die Salzbildung bei Zusatz des Alkalis eine allmähliche ist, ist ein Beleg dafür, dass vor dem Austausch des Wasserstoffs gegen Alkali eine Umlagerung stattfinden muss. Diese lässt sich nun sehr gut durch die Leitfähigkeitsmessung verfolgen. Behandelt man das besser als Kochsalz leitende Natriumsalz mit Salzsäure, so nimmt die Leitfähigkeit wieder allmählich ab, Natriumhalogen und das echte Phenylnitromethan entstehen, und zwar ist die Rückumlagerung zu Ende, wenn die Leitfähigkeit des Kochsalzes wieder erreicht ist. Verfasser nennt solche Säuren, die sich vor der Salzbildung erst umlagern müssen, Pseudosäuren, und kommt zu dem Satz, dass alle Säuren, bei denen sich durch Leitfähigkeitsmessungen ein langsamer Verlauf der Salzbildung nachweisen lässt, Pseudosäuren sind, während echte Säuren ihre Salzbildungen mit unmessbarem Zeitverlust zu betreiben pflegen. Der Vorgang wird „langsames oder zeitliches Neutralisationsphänomen“ genannt. Der Satz ist aber nicht umkehrbar, denn es kann vorkommen, dass die Zeit der tautomeren Umlagerung doch nicht lang genug ist, um Messung zu gestatten. Hier kann zur Entscheidung die Bestimmung der Hydrolyse eintreten. Zeigt das entstandene Salz keine Hydrolyse, ist aber die Wasserstoffverbindung, aus der es entstand, so schwach, dass eine Affinitätskonstante gar nicht oder kaum zu bestimmen war, so hat das Anion im Salz eine Konstitutionsveränderung gegenüber der Wasserstoffverbindung erfahren, es ist eine Pseudosäure. Zuweilen existiren solche Pseudosäuren als solche nur in nicht dissociirenden Lösungsmitteln. Werden sie in anderen gelöst, so verändern sie ihre Struktur und werden dissociirte echte Säuren. Man kann das z. B. beim Nitroform kolorimetrisch verfolgen. In nicht dissociirenden Lösungsmitteln ist es farblos, es ist echtes Nitroform $CH(NO_2)_3$; in Wasser gelöst, wird es gelb, welche Farbe auch von den auskrystallisirten Salzen beibehalten wird; hier ist es stark dissociirt, d. h. eine der stärksten Säuren und offenbar $(NO_2)_2C:NOOH$. Wenn eine farblose Wasserstoffverbindung farbige Ionen und farbige feste Alkalisalze erzeugt, ist sie vermuthlich eine

Pseudosäure. Diese „Ionisationsisomerie“, wie Verfasser dieselbe nennt, wird weiter durch sehr grosses positives $\frac{d^2\lambda}{dt^2}$ (λ Leitfähigkeit, t Temperatur), sowie durch abnorm mit der Temperatur veränderliche Dissociationsgrade oder -Konstanten zur Anzeige gebracht.

Auch rein chemische Reaktionen dienen zum Erkennen der Ionisationsisomerie. Die echten Säuren reagiren im Allgemeinen auch bei Abwesenheit von Wasser, z. B. addiren alle echten Säuren direkt trockenes Ammoniak, die Pseudosäuren jedoch nur bei Anwesenheit von Wasser.

Verfasser zählt eine Anzahl Fälle auf, wo Pseudobildungen vorliegen, wie Nitro- und Isonitrokörper, Cyan- und Isocyanverbindungen, Lactam und Laktim etc., die einzeln in den folgenden Arbeiten behandelt werden.

Zunächst macht A. Lucas in einer Arbeit: Ueber Nitroacetophenon und Nitroaceton[1] auf diese beiden Körper als Pseudosäuren aufmerksam.

A. Hantzsch und A. Veit[2] (Zur Kenntniss der Isonitrokörper) untersuchten weitere Isonitrokörper bei den Nitroparaffinen, den Dinitroparaffinen, α-Nitroketonen und einigen Substitutionsprodukten des Phenylnitromethans.

Es existirt eine Stabilitätsreihe für die freien Isonitrokörper R·CH: NO·OH, die mit den unbeständigen Isonitroparaffinen beginnt und über das mässig stabile Phenylisonitromethan zu den α-Nitroketonen und Nitrobarbitursäuren führt, welch letztere vorwiegend als Isonitrokörper bekannt sind.

In Molekülen der Form $R \cdot CH_2 \cdot NO_2$ vergrössert eine zunehmende Negativität des Radikals R die Stabilität der Isonitrokörper, zunehmende Positivität diejenige der echten Nitrokörper. Die Isonitrokörper ordnen sich hinsichtlich ihrer Stärke in derselben Reihenfolge wie hinsichtlich ihrer Stabilität. Die labilsten Isonitrokörper sind zugleich die schwächsten, die stabilsten die stärksten Säuren. Eine Anzahl Leitfähigkeitsmessungen und Bestimmungen der Affinitätskonstanten führen zu verschiedenen, für die organische Chemie interessanten Schlüssen. Die Isomerisationsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen wurde mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen erforscht. Im Allgemeinen geht die Umsetzung der Nitrokörper zu Isonitrokörpern schneller vor sich als umgekehrt.

In der folgenden Tabelle ist $\mu\infty$ wie immer die Leitfähigkeit

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**. 600—607.
2) ib. **32**. 607—627.

für unendliche Verdünnung, K die Affinitätskonstante und l_A die Beweglichkeit des Anions.

	μ_∞	K	l_A
Isonitroacetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:NO \cdot O \cdot H$	ca. 350	0,0063	24,8
„ Na-Salz $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:NO \cdot O \cdot Na$	74 (25°)	—	24,8
Isodinitromethan $CHN_2O_4 \cdot H$	237 (0°)	0,0141	23,7
	369 (25°)	0,0268	—
Isonitroform $(NO_2)_2C:NOO \cdot H$	233,9 (0°)	—	44,9
	370 (25°)	—	44,9
„ Na-Salz $(NO_2)_2C:NOO \cdot Na$	94,1 (25°)	—	44,9
Isodinitroäthanalkoholat $\frac{CH_3}{NO_2}>CH-N\begin{smallmatrix}OH\\OC_2H_5\\O\end{smallmatrix}$	356,4 (25°)	0,0164	—
Isocyanoform $CN_2:C:C:N \cdot H$	360 (25°)	—	42
„ Na-Salz $CN_2:C:C:N \cdot Na$	91,4 (25°)	—	42

Das Isonitroform und Dinitroäthanalkoholat ist von A. Hantzsch und A. Rinckenberger[1], das Isocyanoform von A. Hantzsch und G. Osswald[2] untersucht worden. In beiden Arbeiten werden genaue Beschreibungen vieler zu diesen Säuren gehöriger Salze mitgetheilt.

Die Ergebnisse der Arbeiten bespricht A. Hantzsch in einem Vortrag: Nachweis labiler Atomgruppirungen[3]. Gleiche Verhältnisse liegen ferner bei den Antidiazohydraten bezw. Nitrosaminen, den Ammoniumhydraten und Aminalkoholen vor. Elektrolytische Untersuchungen zeigen für die letzteren, die bisher für Ammoniumhydrate gehalten wurden, trotzdem ihre Eigenschaften von denen der wahren quaternären Ammoniumhydrate abweichen, dass primär die wahren, aber labilen Hydrate durch Einwirkung von Kali auf Jodalkyladditionsprodukte ringförmiger Basen bei der Chinolin- und Akridinreihe entstehen, dass aber die stabilen, schliesslich resultirenden Verbindungen durch Wanderung des Hydroxyls vom Stickstoff zum gegenüberliegenden Kohlenstoff unter Lösung der Parabindung zu Stande kommen.

A. Hantzsch, M. Schümann und A. Engler weisen die intramolekulare Umlagerung vor der Salzbildung auch für die Antidiazohydrate und primären Nitrosamine[4] nach. Alle Salze des Typus RN:NOMe sind als Diazotate aufzufassen, während die freien Verbindungen je nach der Natur des Radikals R Diazohydrate

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**. 628—641.
2) ib. **32**. 641—650.
3) Naturf. Vers. Düsseld. **1898**. II. 103—106.
4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**. 1703—1716.

oder Nitrosamine sind, welche letzteren sich jedoch vor der Salzbildung umlagern müssen. Die freien Verbindungen sind fast alle Nitrosamine, nur Nitrosourethan zeigt sich als ausgesprochene Säure. Die schwachen Nitrosamine müssten aber mit den Alkalien stark hydrolytisch gespaltene Salze geben, wenn sie sich nicht vorher veränderten; die Salze sind aber nicht hydrolytisch dissociirt.

	μ_∞	K	l_A
Diazourethan $COOC_2H_5 \cdot N:N \cdot O - H$	221(0°)	0,00016	7

Die Leitfähigkeitsbestimmungen des Kaliumsalzes ergeben keine Hydrolyse, ebensowenig die des *p*-Nitro-Antidiazobenzolnatriums.

In einer weiteren Serie von Arbeiten werden genauere elektrische Messungen ausgeführt. Zunächst betont A. Hantzsch in einer Arbeit: Zur Charakteristik von schwachen Säuren und von Pseudosäuren[1] dass, wenn Wasserstoff- und Alkaliverbindung in normalen elektrochemischen Beziehungen zu einander stehen, die Wasserstoffverbindung eine echte Säure ist, andernfalls ist sie eine Pseudosäure. Es werden deshalb, um vergleichen zu können, 1. die Affinitätskonstanten schwacher und namentlich sehr schwacher konstitutiv unveränderlicher Säuren zu bestimmen und dabei auch der Einfluss der Temperatur auf die Affinitätskonstante (K) zu untersuchen sein, da derselbe bei manchen Säuren, die Ionisationsisomerie zeigen (z. B. Violursäure), abnorm gross ist; 2. sind Alkali- und Ammoniumsalze auf ihre Hydrolyse zu untersuchen und zwar qualitativ durch Indikatoren, oder genauere Leitfähigkeitsmessungen, quantitativ durch Verseifungsbestimmungen; 3. muss die Additionsfähigkeit von trockenem Ammoniak studirt werden, da Pseudosäuren nur bei Gegenwart von dissociirenden Medien dasselbe binden und Ammoniumsalze bilden.

	0°	25°	35°	40°
K für Phenol	—	$5 \cdot 10^{-7}$	—	—
„ „ Resorcin	$3{,}1 \cdot 10^{-7}$	$6{,}4 \cdot 10^{-7}$	—	$37 \cdot 10^{-7}$
„ „ 2·4-Dichlorphenol .	—	$31 \cdot 10^{-7}$	—	—
„ „ 2·4·6-Trichlorphenol	—	$100 \cdot 10^{-7}$	—	—
„ „ *p*-Cyanophenol . . .	$30 \cdot 10^{-7}$	$61 \cdot 10^{-7}$	$81 \cdot 10^{-7}$	—
„ „ *p*-Nitrophenol . . .	$51 \cdot 10^{-7}$	$96 \cdot 10^{-7}$	$152 \cdot 10^{-7}$	—
„ „ *o*-Nitrophenol . . .	$60 \cdot 10^{-7}$	$75 \cdot 10^{-7}$	$83 \cdot 10^{-7}$	—
„ „ Stickstoffwasserstoff .	$10000 \cdot 10^{-7}$	$19200 \cdot 10^{-7}$	—	—
„ „ Methylnitramin . . .	$300 \cdot 10^{-7}$	$720 \cdot 10^{-7}$	—	$860 \cdot 10^{-7}$

Das starke Anwachsen der Konstanten mit der Temperatur (von 0—25° oft um das Doppelte) ist auch dort oft zu bemerken, wo

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**. 3066—3088.

Ionisationsisomerie ausgeschlossen ist, ist also kein Beweis für dieselbe. — Als Indikatorreaktion kann Röthung von Lackmus auf sicheres Vorhandensein echter Säuren angesehen werden. Nicht röthende Substanzen sind sicher Pseudosäuren, auch in den Fällen, wo schwache Leitfähigkeit zu bemerken ist. Da jedoch Lackmusfarbstoff Salzbildner ist, so kann es leicht die Umsetzung der Pseudosäure zur echten Säure veranlassen, wie bei Borsäure. — Phenole und Oxime geben direkt ziemlich unbeständige Ammoniumsalze auch in nicht dissociirenden Lösungsmitteln, ebenso zweiwerthige Phenole. Beständiger ist Pyrogallolammonium, echte Oxime addiren NH_3 zu öligem Produkte. Methylnitramin liefert sofort ein Ammoniumsalz. — Die beste Charakteristik der Stärke der Säuren ist die Ermittelung des Grades der Hydrolyse ihrer Alkalisalze durch Leitfähigkeits- oder Inversions- resp. Verseifungsgeschwindigkeitsmessungen. Abnorm grosse Zunahme der Leitfähigkeit, vor allem stetiges Steigen derselben bis zu den höchsten Verdünnungen deutet auf Hydrolyse. Am stärksten von den untersuchten Verbindungen sind die Natriumverbindungen der Oxime hydrolysirt, es folgen Natriumphenolat, *o*-Chlorphenolat; Dichlorphenolat und Cyanphenolat zeigen schon fast normale Leifähigkeiten. Hydrolysirt sind bei 25° und Verdünnung = 32 (für Phenolat bei der Verdünnung 100):

Phenolnatrium	8,8 %
Parachlorphenolnatrium	2,88 „
Orthochlorphenolnatrium	2,13 „
Dichlorphenolnatrium (2,4) . . .	0,52 „
Trichlorphenolnatrium (246) . . .	0,37 „
Paranitrophenolnatrium	0,28 „
Paracyanphenolnatrium	0,52 „

Für die Beurtheilung über das Vorhandensein von Pseudosäuren, d. h. für den Eintritt intramolekularer Umlagerung bei Bildung von Alkalisalzen, ergeben sich allgemein folgende Fälle:

1. Wasserstoffverbindung neutral a) Alkalisalz ebenfalls neutral, Wasserstoffverbindung sicher eine Pseudosäure b) Alkalisalz alkalisch, Bestimmung der Hydrolyse erforderlich. Ist $\Lambda_{1024} - \Lambda_{32}$ nicht grösser als 12—13, so liegt eine Pseudosäure vor.

2. Wasserstoffverbindung schwach sauer. K ist zu ermitteln. Ist die Säure schwach, so ist a) die Wasserstoffverbindung eine Pseudosäure, wenn das Alkali neutral gegen Lackmus, b) ist das Alkalisalz alkalisch, so ist die Leitfähigkeit zu bestimmen. Ist die Hydrolyse gering, so liegt auch hier Pseudosäure vor, bei steigender Hydrolyse muss man chemische Eigenthümlichkeiten beobachten.

3. Wasserstoffverbindung ist eine ausgesprochene Säure, die Alkalisalze sind nicht merklich hydrolytisch gespalten; dann ist die Konstitution der Wasserstoff- gleich derjenigen der Alkaliverbindung. Oder die ungelöste hat eine andere Konstitution als die gelöste Wasserstoffverbindung, dann liegt Ionisationsisomerie vor.

Von diesem Ausgangspunkt suchen R. C. Farmer und A. Hantzsch die alte Streitfrage über die Konstitution der Oxyazokörper[1] zu entscheiden, z. B. ob $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4OH$ echtes Oxyazobenzol oder $C_6H_5NH \cdot N:C_6H_4O$ Chinon-Phenylhydrazon vorliegt und kommen zum Resultat, dass alle sogenannten Oxyazokörper der Ortho- und der Para-Reihe im freien Zustande thatsächlich Chinonhydrazone sind; sie sind jedoch Pseudosäuren, d. h. die aus ihnen ableitbaren Salze sind echte Oxyazobenzolsalze des Typus

$$NaOC_6H_4N:N \cdot C_6H_5.$$

Die Wasserstoffverbindung leitet nicht, addirt in nicht dissociirenden Lösungsmitteln kein Ammoniak, aber das Natronsalz leitet und erleidet nur sehr schwache Hydrolyse.

α-Oximidoketone und Chinonoxime wurden von A. Hantzsch und R. C. Farmer[2] ebenfalls als Pseudosäuren erkannt. Sie sind wie die Oxime mit Nachbarstellung negativer Gruppen, Nitrolsäuren und Violursäure und andere ringförmige α-Oximidoketone mit der Gruppe $C:N \cdot OH \cdot CO$ im festen, sowie im undissociirten Zustande farblos, während sie intensiv gefärbte Ionen und Alkalisalze haben (Fall 3. diese Seite oben). Hierher gehören Isonitrosoaceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH:NOH$, mit sehr geringer Leitfähigkeit, doch wenig hydrolysirter Natriumverbindung (bei $v_{25^\circ} = 32$ zu 1,19 %). Es ist die dem Salz zu Grunde liegende Säure also sicher kein Oxim, denn alle echten Oximsalze sind stark hydrolysirt, sondern sie ist den stärkeren Phenolen an Stärke gleich. Chinonmonoxim leitet in Wasser ziemlich gut ($K = 0{,}000033$), ist farblos, bildet aber stark gefärbte Salze, wahrscheinlich Nitrosophenolalkalisalze. Dieselben sind nicht hydrolysirt. Untersucht wurden noch Chinondioxim und sein Anhydrid, Orthotoluochinonmonoxim ($K = 0{,}0_435$) und Nitrosoorcin ($K = 0{,}044$).

Analog den Pseudosäuren sind die Pseudoammoniumbasen nach A. Hantzsch und M. Kalb[3] solche, die echten Basen isomer sind, sich aber von diesen durch Indifferenz unterscheiden.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**. 3089—3101.
2) ib. **32**. 3101—3109.
3) ib. **32**. 3109—3131.

Es giebt dreierlei Ammoniumhydrate. 1. stabile, auch in festem Zustand beständig, in Lösung analog der Kalilauge; 2. labile, mit Tendenz zum Uebergang zu Anhydriden ($NH_4OH = NH_3 + H_2O$); 3. labile mit Tendenz zur Bildung von Pseudoammoniumhydraten. Hierher gehören die meisten Ammoniumhydrate mit ringförmiger oder auch doppelter (chinoider) Bindung zwischen C und N. Die Pseudobasen sind meist Carbinole. Die Pseudobasen werden durch abnorme Neutralisationsphänomene (S. 105) nachgewiesen. Die Ionen der echten Base R ⋮ N · OH treten, wenn sie aus ihren Salzen ausgetrieben wird, langsam zu der in Wasser unlöslichen Pseudobase HO · R ⁝ N zusammen, der Verlauf kann durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgt werden. Pseudobasen bilden sich immer, wenn die Lösung eines Neutralsalzes auf Zusatz von Alkali nicht alkalisch wird, sondern neutral bleibt; sie liegen sicher vor, wenn eine Säure durch eine neutrale Substanz neutralisirt wird. Einzelheiten über die Substanzen Methylpyridiniumhydrat, Methylchinoliniumhydrat, Methylphenylakridiniumhydrat $\rightleftarrows$ Methylphenylakridol, dessen Cyanderivate, Azoniumbasen, Cotamin etc. müssen im Original nachgelesen werden. Weitere hierher gehörige Arbeiten rein chemischen Interesses sind:

A. Hantzsch, Normale Diazoverbindungen als Pseudodiazoniumverbindungen[1]; A. Hantzsch und H. Kissel[2], Ueber Derivate von Nitrosäuren und die Reaktionen der Nitrokörper und A. Hantzsch, Ueber Nitrosoalkylurethane.[3]

Leitfähigkeitsmessungen.

Allgemeines. — Eine neue Methode der Leitfähigkeitsmessung wurde von R. H. Weber angegeben. Dieselbe ist für die Leitfähigkeitsmessungen von Legirungen ausgearbeitet worden, eignet sich aber auch für elektrolytische Messungen. Der Titel der Arbeit lautet: Ueber die Anwendung der Dämpfung durch Induktionsströme zur Bestimmung der Leitfähigkeit von Legirungen.[4] Zur Prüfung der Theorie von Liebenow[5] über den elektrischen Widerstand von Metallen fehlt es bisher an dem Beobachtungsmaterial, da die bisherigen Untersuchungen daran gescheitert sind, dass es un-

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**. 3132—3136.
2) ib. **32**. 3137—3148.
3) ib. **32**. 3148—3149.
4) Wied. Ann. **68**. 705—728.
5) Jahrb. **4**. 121.

möglich war, gewisse Legirungen mechanisch zu bearbeiten und in eine passende Form zu bringen. Verfasser benutzt zur Leitfähigkeitsmessung die schon von Ampère beobachtete Erscheinung, dass das logarithmische Dekrement einer über einer Metallscheibe schwingenden Magnetnadel erheblich grösser ist als ohne die Metallscheibe, und dass, da diese Wirkung auf den der Metallscheibe induzirten Strömen beruht, das Dekrement um so grösser ist, je grösser die Leitfähigkeit des Scheibenmetalls (I). Umgekehrt müssen natürlich auch die Schwingungen eines Metallcylinders in einem homogenen Magnetfelde um so mehr verhindert werden, je grösser die Leitfähigkeit des ersteren (II). Die Ausrechnung, wegen der auf das Original verwiesen werden muss, ergiebt für den ersten Fall die Gleichung

$$\frac{l_1 - l_0}{l_2 - l_0} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2},$$

wo l_1 und l_2 die Dekremente der Nadelschwingungen über zwei Metallplatten 1 und 2, l_0 in Luft und λ_1 und λ_2 die Leitfähigkeiten der Metalle sind. Für den zweiten Fall

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{l_1 - l_{01}}{l_2 - l_{02}} \cdot \frac{d_1}{d_2} \cdot \frac{r_2}{r_1},$$

wo d die Dichten und r die Radien der schwingenden Cylinder sind.

Für Cu—Zn-Legirungen wurde Methode II benutzt. Der Cylinder hing mittels eines Korkstückchens an einer dünnen, mit einem Spiegel versehenen Glasröhre. Das Ganze wurde in durch die Torsionskraft der Aufhängevorrichtung hervorgerufene achsiale Schwingungen versetzt und zwar in dem Magnetfeld und ausserhalb desselben. Die Glasröhre hatte oben einen Haken, der in eine Kokonschleife gehängt war, so dass die ganze Aufhängung bifilar war.

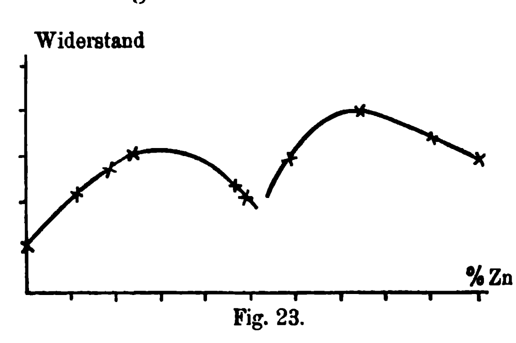


Fig. 23.

Die beobachteten Dekremente wurden nach obiger Gleichung mit denjenigen einer Legirung von bekanntem, nach gewöhnlicher Methode gemessenem Widerstand in Rechnung gebracht. Vorstehendes Kurvendiagramm (Fig. 23) zeigt die Resultate; Abscisse ist Prozentgehalt des Messings an Zink, Ordinate der spezifische Widerstand. Leider konnte der kritische Punkt bei 50,6 %, wo Liebenow seiner Theorie nach eine CuZn-Verbindung vorhergesagt hat, nicht

erreicht werden, da durch Schlackenbildung beim Einschmelzen die Zusammensetzungen der Legirungen zufällige waren. Jedenfalls zeigt die Kurve, dass der Widerstand in der Nähe dieser Stelle ein deutliches Minimum haben muss. Auch die Kurve der spezifischen Gewichte hat an derselben Stelle eine Unstetigkeit.

Bei den beobachteten Amalgamen befand sich das Metall in Ruhe und der Magnet schwang. Die Messungen am Zinnamalgam ergaben aber weder bei Zimmertemperatur, noch bei 275° Verbindungen kennzeichnende Unstetigkeiten. — Eine weitere Methode, die sich sowohl für Elektrolyte wie für feste Körper zu eignen scheint (die Messungen an letzteren geben mit denjenigen nach anderen Methoden übereinstimmende Werthe), beruht auf der Messung des Ablenkungswinkels, den ein Leiter in einem Drehfelde erfährt.

Die Frage, ob verdünnte Gase elektrolytische Leitfähigkeit besitzen, sucht E. Bouty[1] zu beantworten. Bringt man zwischen die Platten eines Luftkondensators einen metallisch oder elektrolytisch leitenden Gegenstand, so steigt die Kapazität stark. Es ist gleichgültig in gewissen Grenzen, wie gut der betreffende Gegenstand leitet, ob man einen Glasballon mit Quecksilber, Salzlösung, Wasser oder Terpentin dazwischen bringt, die Kapazitätsänderung bleibt in derselben Grössenordnung. Bringt man dagegen einen Nichtleiter, z. B. einen trockenen Ballon mit Luft, zwischen die Platten, so steigt die Kapazität ungleich weniger (etwa wie 50 % zu 2 %). Die Höhe der Spannung ist ohne Einfluss. Dieses Verhalten des Kondensators benutzt Verfasser zur Beantwortung obiger Frage. Crookes'sche Röhren, Glühlampen, Geissler'sche Röhren u. s. w. verursachen nicht mehr Kapazitätserhöhung als Luft von Atmosphärendruck bei den verschiedensten Spannungen. Nur wenn bei Röhren von ca. 5 mm Druck die Spannung ein bestimmtes Maass überstieg, so wirkten sie wie Leiter, dann zeigte sich aber auch gleichzeitig ein schwaches Leuchten. Verfasser schliesst daraus, dass die verdünnten Gase absolute Dielektrika sind, dass man aber beim Ueberschreiten der betreffenden Spannung eine elektrische Elastizitätsgrenze überschreitet, so dass schwache disruptive Entladungen eintreten.

H. Bagard untersuchte den Einfluss eines magnetischen Feldes auf den Widerstand eines elektrolytischen Leiters.[2] Ein ringförmiges Gefäss mit rechteckigem Querschnitt enthält die

1) Compt. rend. **129**. 152—155.

2) ib. **128**. 91.

Flüssigkeit zwischen den Polen des Elektromagneten, dessen Achse der Achse des Ringes gleichläuft. Der Strom wird durch Elektroden zugeführt, die in einander gegenüberliegenden Ansatzröhren sich befinden. Bei $CuSO_4$ (mittlerer Durchmesser des Ringes 44 mm, Breite der Flüssigkeit 14 mm, Höhe 6 mm) brachte eine Feldstärke von 5000 mgr-sec. eine Widerstandserhöhung um das 0,0094fache hervor. Bei Polwechsel im Magneten oder im Elektrolyten zeigte sich eine 0,014fache Zunahme des ursprünglichen Widerstandswerthes. Dieses Ergebniss dürfte einer Nachprüfung bedürfen.

Die Widerstandsänderung, die Bosi in sich bewegenden Elektrolyten bemerkt haben will, und die ihn zu der Aufstellung einiger Lehrsätze veranlasste[1], erklärt sich nach Amerio[2] einfach dadurch, dass bei den Lösungen Bosi's durch die Elektrolyse Konzentrationsänderungen an den Elektroden stattfanden, die den Widerstand beeinflussten, deren Wirkung aber durch das Strömen der Elektrolyten gestört ward. Lässt der Stromdurchgang die Konzentration unverändert, so hat auch die Bewegung der Flüssigkeit keinen Einfluss auf den Widerstand.

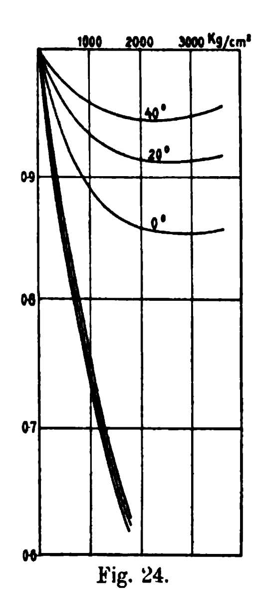


Fig. 24.

G. Tammann hat seine Untersuchung über die Abhängigkeit des elektrischen Leitvermögens vom Druck[3] bis zu Drucken von 4000 Atmosphären an dem stark dissociirten Chlornatrium und der schwach dissociirten Essigsäure fortgesetzt.[4] Beide verhalten sich ganz verschieden. In Fig. 24 sind die Drucke als Abscisse, die Widerstände von $^1/_{10}$ normaler NaCl und CH_3COOH als Ordinate eingetragen, letztere bezogen auf die Widerstände bei Atmosphärendruck als Einheit für die dabei geschriebenen Temperaturen. Die Widerstände der Essigsäure sinken bis 0,43, 0,41 und 0,42 für 4000 kgr/qcm. Da die Dissociation mit Kontraktion verbunden ist, so muss sie mit zunehmendem Druck zunehmen, d. h. der Widerstand abnehmen, wie bei der Essigsäure. Wo aber schon fast völlige Dissociation vor-

1) Jahrb. **4**. 57, vgl. auch **5**. 47.
2) Il nuovo Cim. (4) **10**. 276—278.
3) Jahrb. **5**. 47.
4) Wied. Ann. **69**. 767—780.

handen ist, verschwindet dieser Einfluss wie bei NaCl, und es kommt nur noch die Druckänderung der inneren Reibung zur Geltung. In der That verlaufen die Kurven der inneren Reibung denjenigen des Widerstandes von NaCl ähnlich. Die Minima der Ionenreibungsisothermen sind sehr viel deutlicher ausgesprochen als die der Widerstandsisothermen und liegen bei etwas kleineren Drucken. Wie hier, so verschiebt sich auch bei den Reibungsisothermen das Minimum bei höherer Temperatur nach kleineren Drucken zu und würde bei 50—60° bei Atmosphärendruck liegen.

Ueber eine Prüfung der nach der Leitfähigkeitsmethode bestimmten Dissociationsgrade nach der Gefrierpunktsmethode an Lösungen, die Kalium- und Natriumsulfat enthalten, lautet eine von E. H. Archibald[1] veröffentlichte Arbeit. Er benutzt die nach der graphischen Methode Gregor's (S. 125) aus den Leitfähigkeitsmessungen berechneten Ionisationskoeffizienten zur Berechnung der Gefrierpunktserniedrigung, und vergleicht dieselben mit den Messungen. Leitfähigkeiten von Kalium- und Natriumsulfat wurden bei 0° und 18° gemessen. Der Werth von $\frac{\mu_{18}-\mu_0}{\mu_{18}}$ nimmt bei Kaliumsulfat mit zunehmender Verdünnung ab (bis 0,370), bei Natriumsulfat zu (bis 0,396). Konzentrirte Lösungen sind bei 0° etwas mehr dissociirt als bei 18°. In verdünnteren Lösungen verhalten sich die beiden Sulfate verschieden. Kaliumsulfat ist weniger, Natriumsulfat mehr dissociirt als bei 18°. Vergleich der Ionisationswärme nach Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung zeigt bei Kaliumsulfat ziemliche Uebereinstimmung, bei Natriumsulfat ist die Erniedrigung um 1—4 % grösser als sie sich aus der Leitfähigkeit berechnet. Berechnet man die Ionisationswerthe von Gemischen nach der Gregor'schen Methode und vergleicht dieselben mit den Beobachtungen an Gefrierpunktserniedrigungen, so findet sich eine grössere Differenz, von —1,8, —2,5, +1,4 % bei den Konzentrationen 0,04, 0,13, 0,38.

Nach Ostwald ist die Differenz der Leitfähigkeiten zweier Salze organischer Säuren, in denen das eine Metall durch ein anderes ersetzt wird, konstant und unabhängig von der Natur der Säure.

1) Transact. of the Nov. Scot. Inst. Science **10.** 33—48. Chem. News. **80.** 46—47, 57—59, 68—69, 76—77. Elektrochem. Zeitschr. **6.** 89—96. Letztere Uebersetzung scheint von keinem Fachmann herzurühren; gleich zu Anfang, im dritten Absatz, heisst es: „Bei der Bestimmung des in der Temperatur herabgesetzten Gefrierpunktes mussten die Lösungen etwa 0° C. und die Ionisationskoeffizienten annähernd dieselbe Temperatur haben." Ref. kennt keine auf 0° abgekühlten Ionisationskoeffizienten!



A. Tingle[1] (Einfluss von Substituenten auf die elektrische Leitfähigkeit von Benzoësäure) hat die molekulare Leitfähigkeit bei 25⁰ und verschiedenen Verdünnungen der Cäsium-, Rubidium-, Kalium-, Natrium- und Lithiumsalze der *p*-Jod-, *p*-Brom- und Benzoësäure und der Kalium- und Natriumsalze der *o*-Jod-, *o*-Brombenzoësäure untersucht, und fand, dass die Differenzen der Leitfähigkeit entsprechender Salze nicht gleich sind. Weitere Messungen und theoretische Betrachtungen darüber werden in Aussicht gestellt.

Spezielle Leitfähigkeitsmessungen. — Ueber Beziehungen zwischen Fluidität und elektrolytischer Leitfähigkeit von Salzlösungen, sowie über die Leitfähigkeit von Oelsäure und deren Alkalisalzen in Wasser bezw. Alkoholen bei verschiedenen Temperaturen. R. Dennhardt.[2] Es wurde zunächst untersucht, ob Salze, die bei wachsendem Prozentgehalt ein Maximum der Fluidität haben, wie Ammoniumnitrat, Ammoniumchlorid, Ammoniumbromid, Kaliumjodid, Kaliumbromid, Kaliumnitrat, welches um so schärfer und bei um so höherer Konzentration auftritt, je niedriger die Temperatur ist, auch ein Maximum der Leitfähigkeit bei den entsprechenden Konzentrationen und Temperaturen aufweisen. Die Messungen, die bei 0, 10 und 18⁰ angestellt sind, lassen kein derartiges Maximum erkennen, so dass Verfasser den Schluss zieht, dass eine nahe Beziehung zwischen Fluidität und Leitvermögen in konzentrirten Lösungen nicht besteht.

Im weiteren Verlauf der Arbeit werden die Leitfähigkeiten der Oelsäure in Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol untersucht, sowie von Oleaten in wässeriger und alkoholischer Lösung. Die Leitfähigkeit der Oelsäure musste sofort nach der Lösung gemessen werden, da sie mit der Zeit sehr stieg. Der benutzte Methylalkohol hatte die Leitfähigkeit $\varkappa_{18^0} = 1{,}82 \cdot 10^{-6}$, der Amylalkohol $\varkappa_{18^0} = 1{,}8 \cdot 10^{-7}$.

In folgender Tabelle, in der alle Zahlen auf die neuen von Kohlrausch angegebenen Grundlagen bezogen sind, bedeuten $\varkappa_t$ die spezifischen, λ_t die molekularen Leitfähigkeiten, ϑ_{25} den Temperaturkoeffizient bei 25⁰ und m die Anzahl Aequivalente im Liter Lösung. (Die Tabellen des Verfassers enthalten ausserdem noch den Prozentgehalt und die bei der Mischung beobachtete Kontraktion.)

1) Journ. am. chem. Soc. **21**. 792—803.

2) Wied. Ann. **67**. 325—344.

m	ϑ_{25^0}	$\varkappa_{18}$	$\varkappa_{25}$	$\varkappa_{30}$	λ_{25}
		Oelsäure in Methylalkohol.			
0,14	0,014	8,27	9,15	9,3	65,7
0,5	**0,012**	**34,1**	**37,32**	**39,86**	**70,4**
1,05	0,019	15,34	17,7	14,0	16,8
1,56	0,026	5,9	7,21	7,94	4,62
		Oelsäure in Aethylalkohol.			
0,13	0,016	2,64	2,98	3,23	23,6
0,32	0,012	2,78	3,04	3,50	9,56
0,53	0,018	3,3	3,79	4,16	7,16
1,06	**0,013**	**9,22**	**10,15**	**11,08**	**9,82**
1,59	0,014	1,08	1,20	1,27	0,753
		Oelsäure in Amylalkohol.			
0,16	0,022	0,138	0,164	0,188	1,038
0,4	0,018	**0,112**	**0,128**	**0,143**	0,324
0,79	0,014	0,186	0,206	0,218	0,259

Aus den Tabellen des Verfassers ergiebt sich: Die Kontraktion beim Mischen von Oelsäure mit Methylalkohol hat Maxima bei 15 und 50%, mit Aethylalkohol bei 5 und 50%, mit Amylalkohol ein Maximum bei 14%. Die spezifischen Leitfähigkeiten in Methylalkohol steigen schnell bis etwa 20%, um dann verzögert zu fallen, in Aethylalkohol langsam bis 35%, um dann schnell wieder abzunehmen. Im Amylalkohol tritt ein entgegengesetztes Verhalten ein, bei 14% ist ein Minimum. Die Temperaturkoeffizienten schwanken zwischen 0,012 und 0,02 und haben bei Aethyl- und Amylalkohol ein Minimum an derselben Stelle, wo die molekularen Leitfähigkeiten ein Maximum aufweisen. Letztere steigen nämlich bis zu einem Maximum (fett gedruckt in obiger Tabelle), bei Aethylalkohol bei etwa $m = 1$ und bei Methylalkohol bei $m = 0{,}5$, um dann verzögert zu fallen. Bei Amylalkohol findet sich weder ein Maximum von λ, noch ein Minimum von ϑ.

Wie von Krafft gefunden wurde, erzeugen die Oleate im Wasser keine oder sehr geringe Siedepunktserhöhungen in konzentrirten Lösungen, beträchtliche dagegen in verdünnten Lösungen. Um zur Aufklärung dieses auffälligen Verhaltens, welches Krafft durch kolloïdale Beschaffenheit in den konzentrirten Lösungen zu erklären sucht, beizutragen, machte Verfasser Leitfähigkeitsmessungen an Kaliumoleat ($C_{17}H_{33}COOK$) und Natriumoleat in Wasser, Methylalkohol und Aethylalkohol, sowie von $C_{17}H_{33}COONa$ in reinem und mit Wasser verunreinigtem Amylalkohol. Ganz besonders typisch sind die Kurven von Kaliumoleat in Wasser, die deshalb hier wiedergegeben seien

(Fig. 25). Wie man sieht, haben die Kurven (Isothermen der molekularen Leitfähigkeit) alle ein Minimum, das bei um so grösserer Konzentration auftritt, je höher die Temperatur ist. Die spezifischen Leitfähigkeiten steigen daher mit wachsender Konzentration derart, dass ihre Kurven eine bedeutende Konvexität gegen die Abscisse aufweisen. Die molekularen Leitfähigkeiten von K- bezw. Na-Oleat in Methyl-, Aethyl-

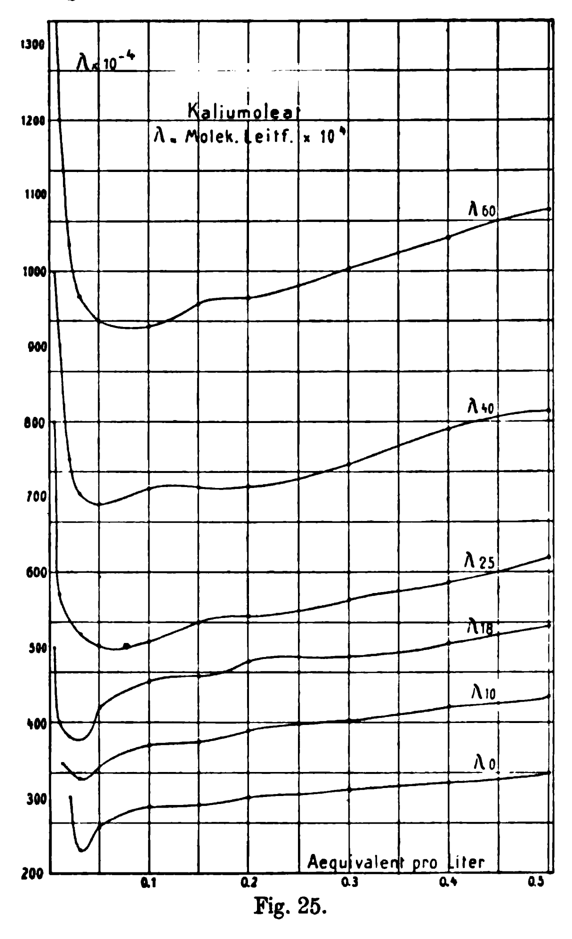


Fig. 25.

und Amylalkohol nehmen mit der Verdünnung erst langsam, dann plötzlich schneller zu. Vergleicht man für die rein alkoholischen Lösungen die molekularen Leitfähigkeiten für $m = 0{,}01$, so ist

$$\text{Na-Oleat in} \left\{ \begin{array}{lll} \text{Methylalkohol} & CH_3OH & \lambda_{25} = 52{,}5 \\ \text{Aethylalkohol} & CH_3-CH_2OH & \;\;\text{"} \;\; = 18 \\ \text{Amylalkohol} & C_4H_9-CH_2OH & \;\;\text{"} \;\; = \;\; 2{,}5 \end{array} \right\} \times 10^{-4}$$

d. h. Zutritt von Radikalen zum Molekül des Lösungsmittels verringert die Leitfähigkeit.

Aus den Leitfähigkeitsmessungen zieht Verfasser einige Schlüsse auf die Konstitution dieser Salze, deren Gedankengang folgender ist. Zunächst spaltet sich das Salz hydrolytisch nach der Formel:

$$C_{17}H_{33}COOK + H_2O = C_{17}H_{33}COOH + KOH.$$

Je grösser die Verdünnung, desto mehr gutleitende Kalilauge entsteht, und desto grösser wird die Leitfähigkeit der Lösung. Gleichzeitig bildet sich aber auch bei weiterer Verdünnung ein saures Salz

$$\begin{array}{l} C_{17}H_{33}COOH \\ | \\ C_{17}H_{33}COOK, \end{array}$$

da Salze mit doppelter Bindung dieselbe gern zur Aufnahme von weiteren Radikalen lösen. (Die Konstitutionsformel der Oelsäure wird zu

$$CH_3-(CH_2)_7-CH{=}CH-(CH_2)_7COOH$$

angenommen.) Das saure Salz ist sehr wenig dissociirt, vielleicht kolloïdal gelöst, und drückt in Folge dessen die Leitfähigkeit des Ganzen zurück, so weit, dass die vergrössernde Wirkung der hydrolytisch abgespaltenen Kalilauge aufgehoben und schliesslich übertroffen wird. Die Leitfähigkeit nimmt also bei weiterem Verdünnen ab bis zu dem Minimum. Bei noch weiterer Verdünnung wird aber dann auch das saure Salz hydrolytisch gespalten, es bildet sich wieder mehr KOH, und die Leitfähigkeit steigt wieder rapid. Für diese Erklärung sprechen ausser dem Kurvengang: 1. Alkoholische Lösungen erleiden keine Hydrolyse, weisen also auch kein Minimum auf; 2. der Temperaturkoeffizient ist im Allgemeinen von der Grössenordnung desjenigen von Neutralsalzen und Basen, nämlich 0,02 bis 0,023, beim Minimum jedoch von der Grössenordnung desjenigen der Säuren und sauren Salze, nämlich 0,009 bis 0,0116; 3. Vergleich der Kurven mit denjenigen für Silikate zeigt übereinstimmendes Verhalten, und für die Silikate ist durch Kohlrausch's Messungen die Hydrolyse und der kolloïdale Charakter der entstehenden Kieselsäure sehr wahrscheinlich gemacht. — Ein Beweis für die von verschiedenen Seiten angenommene Existenz basischer ölsaurer Salze konnte nicht erbracht werden. Zum Schluss weist Verfasser darauf hin, dass die antibakterielle (desinfizirende) Wirkung der Seifen (Oleate) hauptsächlich von der durch die hydrolytische Spaltung gebildeten freien Aetzlauge, d. h. ihren Hydroxylionen herrührt.

Die Leitfähigkeit und die Dissociation einiger Elektrolyte von W. Foster jun.[1] Verfasser hat nach der Kohlrausch'schen

1) Phys. Review 8. 258—281.

Methode eine grössere Anzahl Leitfähigkeitsmessungen mit anscheinend sehr grosser Sorgfalt gemacht, um aus ihnen die Dissociationsgrade zu berechnen und diese mit den von Loomis auf dem Wege der Gefrierpunktserniedrigungsmessungen gefundenen zu vergleichen. Von Loomis ist eine neue, praktische Widerstandszelle beschrieben worden, deren Prinzip folgendes ist.[1] Die Elektrodenplatten aus Platin sitzen an gebogenen Platindrähten, die in Ebonitwellen befestigt sind und mit ihnen durch kleine Handrädchen gedreht werden können. Die Wellen laufen in Ebonitröhren, die auf dem gut schliessenden Ebonitdeckel des Messgefässes befestigt sind. Durch Drehen des Handrades um 180° können jeder Elektrode zwei Stellungen gegeben werden, so dass drei verschiedene Entfernungen zwischen den Elektroden erhalten werden. Fig. 26 zeigt die drei Stellungen. An den Handrädchen befinden sich feine Marken, die gegen zwei an dem Deckel befestigte Stifte eingestellt werden können.

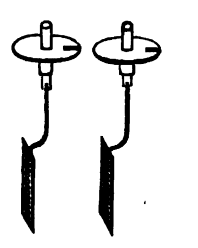
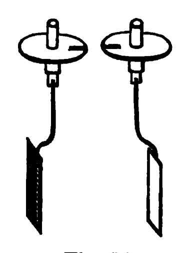
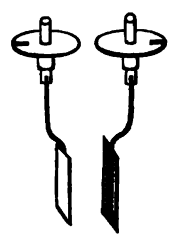




Fig. 26.

Messungen des Verfassers zeigen eine gute Konstanz der Widerstandskapazitäten. Die Zellen sind für einen recht grossen Bereich der Leitfähigkeiten geeignet.

Verfasser giebt eine Tabelle und Kurventafel der spezifischen Leitfähigkeiten, sowie eine Tabelle der äquivalenten Leitfähigkeiten für die auf folgender Seite tabellirten Salze und Säuren bei den Verdünnungen von 1 bis 0,0001 Aeq./Liter. Ferner findet sich eine Tabelle über die Temperaturkoeffizienten dieser Salze zwischen 18 und 26° und über die Dissociationsgrade. Der Vergleich mit den Zahlen von Loomis zeigt im Ganzen eine gute Uebereinstimmung. Die Tabelle auf S. 117 enthält die Werthe für $\mu_\infty = \frac{K \cdot 10^8}{m}$ und für die unabhängigen Wanderungsgeschwindigkeiten ($\mu_\infty = u + v$) des Kations resp. Anions in altem Maasse für 18°, ferner die Dissociationsgrade in normaler und 0,001 normaler Lösung und den Temperaturkoeffizienten C.

1) Eine ähnliche Anordnung wurde bereits von Kohlrausch angegeben.

	μ_∞	Kation	Anion	C	Dissociationsgrad 0,01 norm.	1 norm.
NH_4NO_3	1180	600	580	0,0201	0,987	0,704
$^1/_2 MgCl_2$	1090	460	630	0,0221	0,051	0,545
$^1/_2 MgSO_4$	1120	460	660	0,0224	0,850	0,245
$^1/_3 Na(NH_4)HPO_4$ . .	610	—	—	0,0236	0,954	0,464
$^1/_3 Na_2HPO_4$	560	—	—	0,0257	0,964	0,468
$^1/_3 KH_2PO_4$	300	—	—	0,0220	0,990	0,667
$^1/_3 H_3PO_4$	1130	—	—	0,0103	0,869	0,184
$^1/_2 COOHCOOH$ . . .	3540	2975	590	0,0141	0,477	0,157
$^1/_3 C_3H_4OH(COOH)_3$ ·	3490	—	—	0,01095	0,237	0,0144
$NaOH$	2060	410	1650	0,0208	0,929	0,713

Aus den Tabellen ist Folgendes zu entnehmen: NH_4NO_3 ist schon in 0,0001 normaler Lösung völlig dissociirt. — An den Tabellen für die Phosphate sieht man, dass der Dissociationsgrad von $NaNH_4HPO_4$ und Na_2HPO_4 gleich gross ist, der von KH_2PO_4 grösser, der von H_3PO_4 kleiner als jene. Der Dissociationsgrad der Phosphorsäure ist vergleichbar mit dem Neutralsalze, während die Aequivalentleitfähigkeit erheblich kleiner ist. Wenn Wasserstoff in der Phosphorsäure durch ein gleichwerthiges Kation ersetzt wird, wächst die Leitfähigkeit im Gebiet von 1 bis 0,1 *n*. Der Dissociationsgrad von KH_2PO_4 ist vergleichbar mit dem von NH_4NO_3, KCl, NaCl u. s. w. Die zwei Salze $NaNH_4HPO_4$ und Na_2HPO_4 scheinen in drei Theile dissociirt zu werden. Die Aequivalentleitfähigkeit von H_3PO_4 ist viel kleiner als die anderer Säuren und erreicht etwa den Maximalwerth neutraler Salze.

Das Leitvermögen von geschmolzenem Chlorzink wurde von H. S. Schultze[1] bestimmt. Die Litteraturangaben über die Leitfähigkeit des reinen Zinkchlorids sind sehr verschieden, was Verfasser auf ungenügende Entwässerung des Salzes zurückführt. Der Widerstand des reinen, durch starke Elektrolyse entwässerten Salzes ist geringer als derjenige des wasserhaltigen Salzes. Bei den mit Telephon ausgeführten Messungen wurden Platinelektroden verwandt, die ein leidliches, und Silberelektroden, die ein sehr gutes Minimum ergaben. Die Temperaturen wurden mit einem Thermoelement gemessen; der Schmelzpunkt befindet sich nach Verfassers Messungen bei ca. 295° C. gegenüber dem von anderen bei 260° gefundenen Werth. Aus der die Leitfähigkeiten bei von 20 zu 20° verschiedenen Temperaturen enthaltenden Tabelle des Verfassers seien

1) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **20**. 333—339.

folgende Werthe wiedergegeben. t ist die Temperatur, K der Widerstand in Ohm pro Centimeterwürfel.

$t =$ 700	600	500	400	300	225
$K =$ 0,46	0,28	0,104	0,026	0,00186	0,000006

Man sieht, dass die Leitfähigkeit mit fallender Temperatur rapide abnimmt, am meisten in der Nähe des Schmelzpunktes und unterhalb desselben, wie sich wegen der während des Erstarrungsprozesses sich ändernden Beschaffenheit des leitenden Materials voraussehen liess.

B. Voellmer[1] fasst seine Untersuchungen: Ueber das elektrolytische Verhalten einiger Lösungen von essigsaurem Kali in Essigsäure folgendermaassen zusammen: 1. Die Leitfähigkeit des Kaliumacetats in Essigsäure ist sehr klein gegen diejenige einer Lösung in Wasser, Aethyl- oder Methylalkohol. 2. Der Gang der Leitfähigkeit bei der Verdünnung von $m = 0{,}4$ bis $m = 0{,}04$ macht es wahrscheinlich, dass wechselseitige Einwirkung von Salz und Säure vorliegt, so dass beide sich an der Leitung betheiligen. 3. Der Temperaturkoeffizient der verdünnten Lösung ist sehr verschieden von dem der inneren Reibung der Essigsäure — im Gegensatz zu den Lösungen in Wasser und den Alkoholen. 4. Die Leitfähigkeit der Essigsäure wächst durch Zusatz von 0—4 % proportional diesem Zusatz. 5. 4 % Wasser in Essigsäure gelöst geben eine geringere Leitfähigkeit als die gleiche Menge Kaliumacetat in Essigsäure. 6. 1 % Wasserzusatz ertheilt dem Alkohol grössere Leitfähigkeit als der Essigsäure.

Einige Leitfähigkeitsmessungen, die wegen der dabei verwandten Sorgfalt einen besonders hohen Grad der Zuverlässigkeit beanspruchen können, haben F. Kohlrausch und Marg. E. Maltby veröffentlicht.[2] Als Widerstandszellen wurden die zu früheren Messungen benutzten Zellen der Reichsanstalt mit einer bis auf $\pm \frac{1}{10000}$ genau bestimmten Widerstandskapazität benutzt. Der Rheostat, der bis 100000 Ω reichte, war ebenfalls auf $\frac{1}{10000}$ genau. Der Brückendraht, in 1000 Theile getheilt, erhielt Vorschaltungen, um die Empfindlichkeit zu erhöhen. Um die elektrolytische Kapazität in der Flüssigkeitszelle zu korrigiren, diente ein Kondensator. Das

1) Festschr. d. Realgymn. Halle a. S. 1898. 25; Beiblätter zu Wied. Ann. 1899. 1020.

2) Sitzungsber. d. kgl. preuss. Akad. d. Wissensch. Berlin 36. 665—671.

Telephon wurde kommutirt. Die Temperaturschwankungen von 0,1° wurden durch eine Korrektion eliminirt; Genauigkeit ca. 0,01°. Die Lösungen wurden vor der Berührung mit Zimmerluft bewahrt, die von Einfluss sein kann. Folgende Tabelle enthält die Leitfähigkeiten in Ohm^{-1} cm^{-1} für 18°. v ist die Verdünnung in Liter/gr-Aeq. Das Aequivalentleitvermögen ist auf gr-Aeq./ccm bezogen, d. h. $\Lambda = K \cdot 1000\, v$. Das Leitvermögen des Lösungswassers ist in Abzug gebracht. Im Allgemeinen ergaben die Messungen kleinere Leitfähigkeit in den verdünntesten Lösungen als die bisher als die wahrscheinlichsten geltenden; wahrscheinlich kamen dort systematische Fehler, z. B. ungenügende Reinigung und falsche Behandlung des Lösungswassers, zur Geltung.

m	v	KCl	$NaCl$	$LiCl$	KNO_3	$NaNO_3$	$LiNO_3$
0,0001	10000	129,05	108,06	98,06	125,49	104,53	94,41
0,0002	5000	128,76	107,80	97,78	125,18	104,18	94,10
0,0005	2000	128,09	107,18	97,13	124,44	103,53	93,47
0,001	1000	127,33	106,48	96,45	123,64	102,85	92,82
0,002	500	126,29	105,55	95,55	122,59	101,88	91,93
0,005	200	124,40	103,79	93,86	120,47	100,07	90,29
0,01	100	122,42	101,95	92,08	118,20	98,16	88,57
0,02	50	119,95	99,61	89,85	115,21	95,66	86,37
0,05	20	115,75	95,71	86,08	109,85	91,42	82,69
0,1	10	112,00	92,01	82,35	104,77	87,24	79,15
0,2	5	107,96	87,73	77,93	98,74	82,28	75,00
0,5	2	102,40	80,93	70,65	89,23	74,05	67,95
1	1	98,28	74,34	63,30	80,47	65,86	60,74
Leitv. d. Wassers = $10^{-6} \times$		0,90	1,03	0,92	1,06	0,93	0,94

Die unter der Annahme der Ueberführungszahl des Chlors in Chlorkalium = 0,503 berechneten Wanderungsgeschwindigkeiten sind:

m	v	K	Na	Li	Cl	NO_3
0	∞	64,6	43,5	33,4	65,3	61,8
0,0001	10000	64,2	43,2	33,1	64,9	61,3
0,0002	5000	64,0	43,0	32,9	64,8	61,2
0,0005	2000	63,7	42,8	32,7	64,4	60,8
0,001	1000	63,3	42,5	32,4	64,0	60,4
0,002	500	62,8	42,1	32,1	63,5	59,8
0,005	200	61,8	41,3	31,4	62,5	58,8
0,01	100	60,8	40,5	30,8	61,5	57,6
0,02	50	59,5	39,5	30,0	60,2	56,1
0,05	20	57,3	38,0	28,8	58,0	53,5
0,1	10	55,1	36,4	27,5	55,8	50,7

Berechnet man durch Addition rückwärts das Aequivalentleitvermögen, so ist die Uebereinstimmung bis zu der Konzentration 0,002 in der ersten Decimale noch vollkommen. Dann treten Abweichungen auf, die sich für KCl und $LiNO_3$ auf —1,0, für LiCl und KNO_3 auf + 1,0 bei 0,1 normaler Lösung belaufen. Bis zur Konzentration von einigen Tausendstel Normalität hat also jedes dieser Ionen (innerhalb der Versuchsfehler) eine nur von der Konzentration abhängige, ihm eigenthümliche Beweglichkeit. Es giebt für das Gefälle der Beweglichkeit mit der Konzentration keine einfache Beziehung, wie früher angenommen wurde;[1] als grobe durchschnittliche Annäherung findet man das Gefälle etwa der Quadratwurzel aus dem Aequivalentleitvermögen proportional.

Vielleicht bietet einen Angriffspunkt für theoretische Betrachtungen die interessante, besonders in den stärkeren Konzentrationen augenfällige Thatsache, dass das Nitrat im Vergleich mit dem Chlorid bei Kalium sehr viel rascher abfällt, dass bei Natrium dieser Unterschied erheblich kleiner ist und dass bei Lithium sogar sein Vorzeichen sich umkehrt.

Elektrolytische Leitfähigkeit fester Körper. — Hier ist insbesondere ein Vortrag von W. Nernst[2]: Ueber die elektrolytische Leitung fester Körper bei hohen Temperaturen zu erwähnen. Erwärmt man mit einem mit Asbest bewickelten Platinspiralöfchen kleine, aus gepulverten Oxyden gepresste Stifte und misst deren Leitfähigkeit, so findet man, dass diese bei den reinen Oxyden sehr langsam mit der Temperatur ansteigt, während die Oxyde gemischt eine viel grössere Leitfähigkeit besitzen. Erwärmt man durch einen hindurchgeschickten Wechselstrom bis zur hellen Weissgluth, so erhalten Gemische von Magnesium, Silicium, Zirkon und verwandten Erden eine Leitfähigkeit bis 4 und höher. Die elektrolytische Natur der Leitfähigkeit liess vermuthen, dass Gleichstrom die Stifte zerstören würde, diese Erwartung erfüllte sich aber nicht. Die Stifte lassen sich tagelang durch Gleichstrom im Glühen erhalten. Trotzdem kann metallische Leitfähigkeit nicht vorliegen. Schon die Durchsichtigkeit des Materials spricht dagegen. Die Undurchsichtigkeit der metallisch leitenden Körper ist nicht nur Erfahrungssache, sondern eine Folgerung der magnetischen Lichttheorie, die den Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und Leitfähigkeit so erklärt, dass die Elektrizität bei den metallischen Leitern, woselbst sie nicht mit träger Masse be-

1) Jahrbuch 5. 40.
2) Zeitschr. f. Elektrochem. 6. 41—43.

haftet wandert, auch den schnellen Lichtschwingungen gegenüber zu folgen vermag, und dass daher die metallischen Leiter die Lichtschwingungen in Joule'sche Wärme umzusetzen, d. h. zu absorbiren vermögen, während die Elektrolyte für so schnelle Schwingungen völlig isoliren. Verfasser macht darauf aufmerksam, dass man in der optischen Lichtabsorption bezw. in der dadurch nach dem Kirchhoff'schen Strahlungsgesetze bedingten Lichtemission ein sehr einfaches Kriterium dafür besitzt, ob es sich um metallische oder elektrolytische Leitung handelt. Es erscheint die Annahme der metallischen Leitfähigkeit des Lichtbogens durch seine auswählende Lichtemission unwahrscheinich, auch die blaue Lösung von Natrium in Ammoniak wird elektrolytisch leiten, während die grosse Undurchsichtigkeit gewisser Metall- und Superoxyde auf metallische Leitfähigkeit hinweist. In diesem Falle wird der Beweis der elektrolytischen Leitung durch Wanderung farbiger Oxyde, Auswüchse an der Kathode von verbranntem Metall, grössere Wärme an der Anode geliefert. Letztere weist darauf hin, dass die Gegend der Anode entmischt wird und dann schlechter leitet, weshalb starke Joule'sche Wärmeentwicklung auftritt. Völlige Entmischung wird durch Diffusion verhindert, der Sauerstoff der umgebenden Luft depolarisirt die Kathode, so dass der das Glühen dauernd bewirkende Strom als Reststrom aufzufassen ist.

Zu einem anderen Schlusse über die Natur der Leitfähigkeit der Oxyde kommt Th. W. Richards.[1] Er liess durch viele Oxyde längere Zeit Gleichstrom fliessen und untersuchte die Produkte. Bei Kupferoxyd fand sich nach längerer Stromwirkung, durch welche etwa 0,07 g Kupfer hätten ausgeschieden werden müssen, keine Spur von metallischem Kupfer an der Kathode. Es wäre zu wünschen, dass der Verfasser die Versuche bei Abschluss des Luftsauerstoffes wiederholte.

Ueber die Analogie in der Leitfähigkeit bei dem Flammenbogen und gewissen Metalloxyden machen W. B. Burnie und C. A. Lee[2] einige theoretische Erörterungen, auf Grund derer Betrachtungen über den Nutzeffekt der Lichtausstrahlung von leitenden Oxyden, z. B. des Nernstlichtes, angestellt werden. Trith und Rodgers nennen bei Oxyden „negative Leitfähigkeit“ die Eigenschaft, dass z. B. ein Stück eines solchen Oxyds mit zunehmender Stromstärke eine Abnahme des Potentialgefälles zeigt, wie es bei

1) Proc. Am. Acad. **33**. 399—426 (1898).

2) Electrician **43**. 75—79.

einigen Oxyden in einem gewissen Bereich der Stromstärken gefunden ist. Man kann diese „negative Leitfähigkeit“ folgenderweise durch Rechnung begründen. Ist i die Stromstärke, e die Potentialdifferenz an den Enden des Leiters, r sein Widerstand und W die durch die Ausstrahlung von der Oberfläche in Licht umgesetzte Arbeit, so ist

$$e = i \cdot r; \frac{\partial e}{\partial i} = r + i\frac{\partial r}{\partial i},$$

und da $W = i^2 r$,

$$\frac{\partial e}{\partial i} = r + \frac{2\,W}{\frac{\partial W}{\partial r} - \frac{W}{r}}.$$

Soll also der Widerstand $\frac{de}{di}$ negativ werden, so muss

$$1 + \frac{2W}{r\frac{dW}{dr} - W}$$

negativ, d. h.

$$W > r\frac{dW}{dr},$$

sein. Der Widerstand muss entweder sehr schnell zu- oder abnehmen im Verhältniss zu den ausgestrahlten Watt.

Ueberführungsmessungen.

Eine Methode, Ionengeschwindigkeiten direkt zu beobachten, deren Grundidee zwar nicht neu ist, die aber in des Verfassers Ausarbeitung verhältnissmässig genaue Resultate giebt, ist von O. Masson[1] beschrieben worden. Die Grundidee ist von Lodge geäussert und von Wetham und von Nernst weiter ausgearbeitet worden.[2] Die Methode ähnelt der von Lodge, schliesst aber Fehlerquellen wie Temperaturschwankungen, Verwendung von Mischungen unbekannter Zusammensetzung und Verwendung von Indikatoren, die mit den zu messenden Ionen Reaktionen eingehen können, aus. Eine getheilte, mit Skala versehene Glasröhre r von gleichmässiger Weite ist mit 12prozentiger Gallerte aus Gelatine gefüllt; die Gallerte enthält das Salz, dessen Ionengeschwindigkeiten gemessen werden sollen, in bekannter Konzentration, z. B. KCl. Die Röhre mündet auf beiden Seiten in Flaschen A und K, die unmittelbar der Mündung gegenüber Elektroden enthalten (Fig. 27). Die in der Kathodenflasche K befindliche

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **29**. 501—526.
2) Jahrb. **4**. 9.

Lösung muss ein gefärbtes Anion, die Anodenflasche A ein gefärbtes Kation enthalten. Beide gefärbten Ionen dürfen nicht chemisch auf die Salzgallerte einwirken, dürfen während des Versuches keine chemische Aenderung erfahren wie Bildung von $\overset{+}{H}$ oder $\overset{-}{OH}$, und müssen langsamer wandern als die zu beobachtenden Ionen. Platinkathode mit Natriumchromat, dem Bichromat als Depolarisator zugemischt ist, und Kupferanode mit Kupfersulfat eignen sich als Elektroden und Lösungen.

Bei dem Versuch, bei dem Stromstärke und Spannung zu messen ist, stehen die Flaschen bis an den Hals in einem Thermostaten. Es wird das Vorwärtsschreiten der blauen von der Anode und der orangefarbenen von der Kathode herwandernden Grenze nach der Uhr gemessen. Das Verhältniss der Wanderungsgeschwindig-

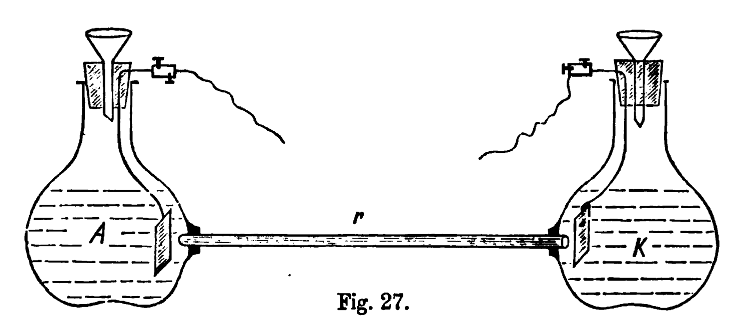


Fig. 27.

keiten der Farbgrenzen blieb bei den Versuchen konstant. Da auf der Grenze zwischen $\overset{+}{K}$ und $\overset{++}{Cu}$ einerseits und $\overset{-}{Cl}$ und $\overset{--}{CrO_4}$ andererseits weder die Kalium- resp. Chlorionen den anderen fortlaufen können, da sonst eine kation- resp. anionarme Zone entstehen würde, noch auch diese beiden von den Kupfer- oder Chromat-Ionen eingeholt werden können, da in dem von den langsamen Ionen besetzten Theile der Röhre das Potentialgefälle stärker ist als in dem farblosen, und zurückbleibende $\overset{+}{K}$ oder $\overset{-}{Cl}$-Ionen sofort herausgeschmissen werden würden, bleibt die Grenze scharf. Die beiden Farbengrenzen treffen sich an einem Punkte, der die Röhre in dem Verhältniss der während des Verlaufs beobachteten Fortschreitungsgeschwindigkeiten theilt. Kupfer- und Chromat-Ionen bilden beim Zusammentreffen eine halbdurchlässige Membran; da die Kupfer- und Chromat-Ionen dieselbe nicht passiren können, steigt die Stromstärke von dem Augenblick des Zusammentreffens stark an. Zerschneiden der Röhre vor Beendigung und Analyse der verschiedenen Zonen zeigte, dass die Grenzen scharf geblieben waren.

Sind C die Stromstärke, A der Querschnitt, η das Aequivalent des Wasserstoffs, n die Anzahl einwerthiger Aequivalente pro Volumeinheit, π die Potentialänderung pro Längeneinheit, x der Dissociationsgrad, U und V die mittleren wirksamen Geschwindigkeiten von Kation und Anion, u und v die spezifischen Geschwindigkeiten, d. h. die Wanderungsgeschwindigkeiten bei gleichen Bedingungen, aber völliger Dissociation und dem Potentialgefälle Eins, so kann man an der allgemeinen Gleichung

$$C = A\frac{n}{\eta}(U+V) = A\frac{n}{\eta}\pi \cdot x(u+v)$$

die Methode prüfen, ferner $\frac{u}{v}$ bestimmen; da die Widerstandszunahme des Ganzen proportional dem Verschwinden der farblosen Zone steigt, man den spezifischen Widerstand derselben aber vorher ermitteln kann, kann auch $x(u+v)$ bestimmt werden.

	norm.	n_{anion}
NH_4Cl	1	0,490
KCl	0,5	0,495
	1	0,490
	3	0,483
$NaCl$	0,5	0,598
	1	0,595
	2	0,587
$LiCl$	0,5	0,687
	1	0,680
$^1/_2\,K_2SO_4$	0,5	0,467
	1	0,467
$^1/_2\,Na_2SO_4$	0,5	0,567
	1	0,567
$^1/_2\,Li_2SO_4$	0,5	0,650
	1	0,663
	2	0,660
$^1/_2\,MgSO_4$	0,5	0,684
	1	0,703
	2	0,693

Der Werth $\frac{C\eta}{An(U+V)}$ war mit Ausnahme der konzentrirteren Magnesiumsulfatlösungen überall nicht weit von 1 entfernt, wie obige Formel verlangt. Mit den von Hittorf und Kuschel gefundenen Ueberführungszahlen ist die Uebereinstimmung bei Li und Mg gut, für K, Na und NH_4 findet Verfasser kleinere Zahlen. Bei den Chloriden scheinen die Werthe mit der Konzentration abzunehmen, während

Hittorf's Werthe die entgegengesetzte Tendenz zeigten. Aus den Versuchen berechnen sich unter Zugrundelegung des Werthes 100 für Kalium die Wanderungsgeschwindigkeiten:

	Chloride			Sulfate		
	$n=0,5$	$n=1$	$n=2$	$n=0,5$	$n=1$	$n=2$
K	100	100	100	100	100	100
Na	65,7	65,4	65,8	66,9	66,9	—
Li	44,7	45,2	—	47,1	44,4	45,2
NH_4 . . .	—	100	—	—	—	—
$^1/_2$Mg . . .	—	—	—	40,5	36,9	38,7
Cl	97,9	69,1	93,6	—	—	—
$^1/_2 SO_4$ . . .	—	—	—	87,7	87,7	—

Zwei Kurventafeln zeigen die vorzügliche Uebereinstimmung zwischen dem während des Versuchs beobachteten Verhältniss der Fortschreitungsgeschwindigkeiten der farbigen Grenzen und dem Verhältniss, in dem die Röhre durch den Begegnungspunkt in zwei Theile getheilt wird.

Von Schrader[1], Hopfgartner[2] und Hoffmeister[3] sind Bestimmungen über den Dissociationsgrad zweier gemischter Elektrolyte (d. h. über die Zurückdrängung der Dissociation durch die Mischung zweier Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion) mit Hilfe von Ueberführungsmessungen gemacht worden. Da aber die Fehlerquellen einer solchen Bestimmung gross sind, hat J. G. Mac Gregor[4] (Ueber die Anwendbarkeit der Dissociationstheorie auf die Elektrolyse wässeriger Lösungen, enthaltend zwei Elektrolyte mit gemeinsamem Ion) mit Hilfe der von ihm aufgestellten Gleichungen über den Dissociationsgrad zweier gemischter Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion die von den obengenannten Herren untersuchten Fälle rechnerisch verfolgt. Es handelt sich um die Mischungen von KJ und KCl, H_2SO_4 und $CuSO_4$, NaCl und HCl, sowie $BaCl_2$ und HCl. Der Gang der Rechnung ist folgender:

Wenn eine Lösung N_1 und N_2 g-Aequivalente pro Liter von den Elektrolyten I und II enthält, die ein gemeinsames Ion haben, wenn ferner α_1 und α_2 ihre Ionisationskoeffizienten, $\mu_{\infty 1}$ und $\mu_{\infty 2}$ ihre Aequivalentfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung und $\mathfrak{n}_1$ und $\mathfrak{n}_2$ die Hittorf'schen Ueberführungszahlen der beiden Salze sind, so

1) Jahrb. 4. 93.
2) Jahrb. 5. 83.
3) Jahrb. 5. 85.
4) Transact. Nov. Scot. Inst. Science 10. 67—78.

ist das Verhältniss der Zahl Grammäquivalente des Ions von I zu der Zahl der Grammäquivalente des Ions von II, die mit dem Strom durch einen Querschnitt des Elektrolyten transportirt werden (das „Ueberführungsverhältniss") gegeben durch den Ausdruck

$$\frac{\alpha_1 N_1 \mathfrak{n}_1 \mu_{\infty 1}}{\alpha_2 N_2 \mathfrak{n}_2 \mu_{\infty 2}},$$

vorausgesetzt, dass die Lösung genügend verdünnt ist. Wendet man diesen Ausdruck auf obengenannte Beobachtungen an, so sind N_1 und N_2 durch die Verfasser bestimmt, $\mu_{\infty 1}$ und $\mu_{\infty 2}$ sind den Kohlrausch'schen Tabellen zu entnehmen, und nur die Bestimmung der Werthe von α und der von $\mathfrak{n}$ fehlt. α wird durch folgende Gleichungen bestimmt:

$$(1) \quad \ldots\ldots\ldots \quad \frac{\alpha_1}{V_1} = \frac{\alpha_2}{V_2},$$

wo V_1 und V_2 die räumlichen Verdünnungen der Elektrolyte I und II sind, d. h. die von ihnen eingenommenen Volumina, wenn das Volumen der ganzen Lösung gleich 1 gesetzt wird, dividirt durch die Anzahl der Gramm-Aequivalente N_1 und N_2 der Elektrolyte in der Volumeinheit der Lösung. Es ist dies die Gleichung des Dissociationsgleichgewichtes.

$$(2) \quad \ldots\ldots \quad N_1 V_1 + N_2 V_2 = 1.$$

$N_1 V_1$ ist der Theil des Volumens 1, der von der Substanz I eingenommen wird.

$$(3) \quad \ldots\ldots \quad \frac{\alpha_1}{V_1} = f_1(V_1) \text{ und } \frac{\alpha_2}{V_2} = f_2(V_2).$$

Gleichung (3) stellt die räumlichen Ionenkonzentrationen als Funktionen der Verdünnungen der respektiven Ionen dar; die Funktionen f_1 und f_2 sind dieselben wie diejenigen, mit welchen die Ionenkonzentrationen einfacher Lösungen der respektiven Elektrolyte von ihrer Verdünnung abhängen, und werden in jedem Falle durch Leitfähigkeitsbestimmungen der einfachen Lösungen ermittelt. Dabei wird die Annahme gemacht, dass der Dissociationsgrad einer einfachen Lösung gleich den Quotienten $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ ist.

Diese Gleichungen werden graphisch gelöst. Kurven werden gezeichnet für die einfachen Lösungen der Elektrolyte mit den Ionenkonzentrationen als Abscisse und den Verdünnungen als Ordinate, und Punkte gesucht auf diesen Kurven, die dieselbe Abscisse ($\alpha_1/V_1 = \alpha_2/V_2$) haben und deren Ordinaten der Gleichung (2) genügen. Der gemeinsame Werth von α_1/V_1 und die korrespondirenden Werthe von V_1 und V_2 werden abgelesen und α_1 und α_2 durch Multiplikation be-

stimmt. Es ist dies dieselbe Methode, die Gregor in einer früheren Arbeit[1] genauer beschrieben hat. Die Gleichungen wurden seiner Zeit durch Verfasser, Mc. Intosh, Mc. Kay und Archibald experimentell geprüft an Mischungen von NaCl und KCl, NaCl und HCl, NaCl und BCl_2, K_2SO_4 und Na_2SO_4, sowie $ZnSO_4$ und $CuSO_4$. Vorausgesetzt bei der Berechnung ist natürlich, dass keine Doppelsalzbildung vorliegt. Die Werthe für die Leitfähigkeit sind den Kohlrausch'schen Tabellen, sowie den Messungen von Mc. Kay und Archibald entnommen.

Das Verhältniss der Hittorf'schen Ueberführungszahlen der Elektrolyte in komplexen Lösungen zu den Ueberführungszahlen für einfache Lösungen ist bisher mit Hilfe der Dissociationstheorie noch nicht berechnet worden. Man nimmt gewöhnlich an, dass in verdünnten komplexen Lösungen die Ueberführungszahl n für das Kation bezw. Anion jedes Elektrotyten gleich ist derjenigen in einfachen Lösungen, deren Konzentration mit derjenigen der komplexen Lösung an dem betreffenden Elektrolyten übereinstimmt. Aber wenn, was diese Annahme einschliesst, die Ionengeschwindigkeit eines Elektrolyten in einer hinreichend verdünnten Lösung nicht durch die Gegenwart des anderen Elektrolyten beeinflusst wird, so muss man auch annehmen, dass sie nicht durch die Anwesenheit seiner eigenen undissociirten Moleküle beeinflusst wird. Dem Verfasser scheint die Annahme der Dissociationstheorie entsprechender zu sein, dass n für einen Elektrolyten in einer verdünnten komplexen Lösung denselben Werth hat, wie in einer einfachen Lösung mit einer Ionenkonzentration, die gleich der Konzentration der komplexen Lösung in Bezug auf die freien Ionen dieses Elektrolyten ist. Für unendliche Verdünnungen ergeben diese beiden Annahmen dasselbe Resultat, für mässig verdünnte Lösungen jedoch giebt die letztere Annahme sicherere Resultate, denn Verfasser hat Berechnungen nach beiden Annahmen angestellt, und hat mit der letzteren bessere Werthe erhalten. Die Werthe für die Ueberführungszahlen sind den Messungen Hopfgartner's und den Kohlrausch'schen und Fitzpatrick'schen Tabellen entnommen. — Lösungen, enthaltend NaCl und HCl. In einer Tabelle hat Verfasser für die Konzentrationen, bei denen Hopfgartner Bestimmungen machte, diese sowie die vom Verfasser berechneten Werthe des Ueberführungsverhältnisses, d. h. des Verhältnisses der Anzahl Gramm-Ionen Natrium (M_{Na}) zu den Gramm-Ionen Wasserstoff (M_H), die durch den Strom überführt worden sind,

1) Jahrb. 5. 80.

verglichen. Ferner enthält sie die Werthe der Konstanten des Dissociationsgleichgewichtes zwischen NaCl und HCl, nach den Formeln

$$k_1 = \frac{a_1 N_1 (a_1 N_1 + a_2 N_2)}{(1 - a_1) N_1} \text{ und}$$

$$k_2 = \frac{a_2 N_2 (a_1 N_1 + a_2 N_2)}{(1 - a_2) N_2}$$

berechnet; k_1 und k_2 sind in Anbetracht dessen, dass Fehler von a in k dreifach auftreten, von genügender Konstanz. Verfasser fand

Konzentration an NaCl	HCl	Gleichgewichts-konstante		Ueberführungsverhältniss M_{Na}/M_H beobachtet	berechnet	Diff. %
0,1	0,9	1,504	2,906	0,01511	0,01230	— 18,6
0,2	0,8	1,530	2,897	0,03142	0,02782	— 11,5
0,5	0,5	1,518	2,918	0,1024	0,1101	+ 7,5
0,8	0,2	1,448	2,844	0,5336	0,4303	— 19,4
0,9	0,1	1,437	2,864	0,9469	0,9610	+ 1,5

Da die Bestimmungen der Ueberführungszahlen von Hopfgartner oft um 20 bis 25 % verschiedene Werthe gegeben haben, so kann man die Uebereinstimmung als eine genügende betrachten. Trägt man die berechneten Werthe in ein Koordinatensystem ein, in welchem das Ueberführungsverhältniss und das Verhältniss der Salze in Lösung als Ordinaten eingetragen sind, so erhält man eine gerade Linie, um die herum die beobachteten Werthe liegen. — Bei Lösungen von $KI + KCl$ und $BaCl_2 + HCl$ sind die Gleichgewichtskonstanten nicht so konstant, auch sind die Abweichungen zwischen dem berechneten und dem beobachteten Verhältniss grösser und liegen auf einer Seite. Doch sind hier die vorliegenden Messungen der Leitfähigkeiten und Ueberführungszahlen von KI und $BaCl_2$ nicht ganz sicher.

Lösungen von $CuSO_4 + H_2SO_4$ ergeben zunächst ganz unkonstante Werthe von k_1 und k_2, ferner ganz enorme Unterschiede zwischen den beobachteten und den berechneten Ueberführungsverhältnissen, die mit wachsender Konzentration von 15 bis 500 % steigen. Doch ist der Sinn der Abweichung derart, dass man sich durch Anwesenheit des sauren Kupfersalzes dieselbe erklären kann. Leider fehlen die Daten über die Konstitution solcher Gemische, so dass eine quantitative Ueberschlagsrechnung nicht gemacht werden konnte. Immerhin aber scheint es, dass für einfache Fälle die Dissociationstheorie und der Ausbau dieses Zweiges derselben durch Gregor eine genügend zutreffende Berechnung der Ueberführungsverhältnisse gestattet.

Einige Versuche über die Abhängigkeit der Ueberführungen von Salzen von der Beschaffenheit der Membranen, welche die Elektrodenlösungen von einander trennen; ein Beitrag zu dem Verhalten von Membranen gegen Salzlösungen von W. Bein[1]. Bei Gelegenheit seiner Ueberführungsmessungen[2] hat Verfasser gefunden, dass die für die Ueberführung des Cl- bezw. SO_4-Ions in Chloriden und Sulfaten unter Benutzung von Membranen erhaltenen Werthe sich in dem Sinne von den Werthen ohne Membranen unterscheiden, dass die relative Geschwindigkeit des Kations gegenüber derjenigen des Anions verlangsamt erscheint, und zwar bei Fischblase-, Rinderdarm- und Goldschlägerhaut-Membranen, während poröse Thonplatten und Pergamentpapier ohne Einfluss waren. Es werden hierdurch nur einige Versuche Hittorfs, sowie die Versuche Kuschels berührt, während die übrige Ueberführungslitteratur nur Arbeiten enthält, in denen thierische Membranen nicht benutzt worden sind. Verfasser hat nun eine Anzahl Versuche angestellt, um den Einfluss von Membranen und anderen Trennungsmitteln festzustellen. Bei Verschluss der Gläser durch ein- oder mehrfache Häute aus Fischblase, Goldschlägerhaut oder Darm kann man Werthe für die Ueberführungszahlen erhalten, die noch sehr viel regelloser und weiter von den ohne Trennungsmittel erhaltenen Zahlen abweichen, wie die Zahlen Hittorfs und Kuschels von letzteren. Thonplatten saugen Lösung auf, die sich der Analyse entzieht und verursachen dadurch Fehler, die allerdings sehr viel kleiner sind; auch treten in ihnen leicht stenolytische Vorgänge auf, und man kann bei der Elektrolyse von Chlorblei und Jodcadmium reichliche Niederschläge beobachten (vergl. Coehn[3]). Der Verschluss mit Pergamentpapier ist keine scharfe Trennung, da beim Auseinandernehmen der Apparate Lösung durch dasselbe hindurchtropft. Den Einfluss zeigt folgende Tabelle einiger Ueberführungs-

	HCl	NaCl	$CaCl_2$
Thonplatte	0,167	0,602	0,582
Pergament	0,176	—	—
Fischblase	0,29	—	0,74
Goldschlägerhaut	0,29	0,710	0,80
„ mehrfach	—	0,727	—
Ohne Membran	0,176	0,607	0,60

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 28. 439—452.
2) Jahrb. 5. 90.
3) ib. 5. 179.

zahlen des Anions mit verschiedenen Membranen (für ca. 20°). Die Zahlen ohne Membran sind oben citirter Arbeit des Verfassers entnommen. Dass an den thierischen Membranen ein chemischer Vorgang sich abspielt, der mit Kapillaritätsänderungen und Polarisation verbunden ist, ist durch Versuche von Braun, Daniell und Springmann nachgewiesen, und diese Eigenschaft verleiht den Membranen den Charakter einer halbdurchlässigen Wand, die den Durchgang der Kationen zwar nicht ganz hindert, aber erschwert.

Die auf S. 82 besprochenen Versuche über die Konstitution des Platinchlorids in Lösung werden durch zwei Arbeiten ergänzt, in denen die Entscheidung durch Ueberführungsmessungen zu treffen gesucht wird. W. Hittorf und H. Salkowski[1] machten in einer Arbeit: Ueber eine merkwürdige Klasse unorganischer Säuren und ihr elektrolytisches Verhalten Ueberführungsmessungen des Platinchlorids, denen sie solche von Goldchlorid, welches ähnliches Verhalten zeigt, anschlossen. Für die Messungen mussten die Säuren selbst benutzt werden, weil das Kaliumsalz unbeständig war, obgleich ja dabei das eine Ion, Wasserstoff, nicht bestimmt werden konnte. Man gewinnt schöne $PtCl_4 + 5H_2O$-Krystalle, wenn man den Niederschlag, den $AgNO_3$ in einer Na_2PtCl_6-Lösung giebt, mit siedendem Wasser behandelt und das Lösungswasser verdunstet. Dass die Säure zweibasisch ist, wurde durch Analyse ihres Ag-Salzes bestätigt. Bei den Ueberführungsmessungen wurde Platin und Chlor bestimmt. Der Umstand, dass sich um die Kathode herum das Verhältniss Pt:4Cl = 1,374 nach der Elektrolyse wieder fand, beweist, dass Platin und Chlor gleich schnell nach derselben Richtung, d. h. gemeinsam, gewandert waren. Die gefundenen Zahlen sind berechnet in der Annahme, dass die Säure zweibasisch ist und die Ionen $\frac{PtCl_4O}{2}$ und H enthält.

H_2O auf 1 Theil $PtCl_4OH_2$	Ueberführungszahl $\frac{PtCl_4O}{2}$	H
14,494	0,146	0,854
46,817	0,126	0,874

An der Kathode hatte sich in der konzentrirten Lösung nur 77% der nach dem Faraday'schen Gesetz (Pt als vierwerthig gerechnet) berechneten Menge Pt abgeschieden. Es waren also 23% des Stromes zur Bildung von Platinchlorür verwandt.

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 28. 546—555.

Aehnlich wie oben das Platinchlorid, wurde das säurefreie Goldchlorid durch Digeriren mit Silbersalz gewonnen, und zwar mit Ag_2CO_3, da die durch Zusatz von $AgNO_3$ entstehende Salpetersäure das Silbersalz zersetzte. Analyse des schliesslich resultirenden Salzes ergab mit der nach der Formel $AuCl_3OAg_2$ berechneten prozentualen Zusammensetzung übereinstimmende Werthe. Die Alkalisalze dieser Säure sind noch unbeständiger als die der Platinsäure, so dass auch hier wieder für die Ueberführungsmessungen die Säure genommen werden musste. Das Gold ($^1/_3$ Au) schied sich in den konzentrirten Lösungen äquivalent ab, in den verdünnten wurde auch hier Wasserstoff mit abgeschieden.

H_2O auf 1 Theil $AuCl_3OH_2$	Ueberführungszahl $\frac{AuCl_3O}{2}$	H
3,2291	0,232	0,768
7,3752	0,233	0,767
46,190	0,227	0,773

Auch bei dieser Berechnung ist die Säure als zweibasisch angenommen; die grossen Ueberführungszahlen des Anions lassen vielleicht darauf schliessen, dass die Ionen $AuCl_3OH$ und H sind, dass also die Säure einbasisch ist. Die Ueberführungszahl $AuCl_3OH$ würde sich unter letzterer Annahme halb so gross ergeben.

„Die beiden Säuren bilden also eine besondere Klasse von Säuren, für die sich bei weiterem Suchen wahrscheinlich noch mehr Repräsentanten finden lassen würden. Sie treten mit einem Molekül H_2O in engeren Zusammenhang und veranlassen die leichte Spaltbarkeit desselben, anolog den Anhydriden der Sauerstoffsäuren. — Die Chloride des Goldes und des Platins sind höchst wahrscheinlich keine Elektrolyte, bilden aber Zwischenglieder zwischen den basischen Chlormetallen, welche Salze und Elektrolyte sind, und den sauren, bei welchen, wenn sie mit Wasser zusammenkommen, die Bestandtheile sich sogleich unter starker Wärmeentwickelung gegenseitig austauschen, so dass Salzsäure und eine Sauerstoffsäure entstehen. Diesem Austausch unterliegen Platinchlorid und Goldchlorid nur mit starken, basischen Oxyden, und zwar langsam, in messbarer Zeit."

Messungen der Ueberführungszahlen von Platinchloridlösungen, sowie von Zinnchloridlösungen wurden auch in der Reichsanstalt von W. Dittenberger und R. Dietz in einer Arbeit:[1] Ueber das elektrolytische Verhalten des Platin- und Zinnchlorids ausgeführt. Nachstehende Tabelle enthält die bei verschiedenen Kon-

1) Wied. Ann. 68. 853—859.

zentrationen gefundenen Ueberführungszahlen der Säure PtH_2Cl_4O. Kolume 1 bezeichnet den Molekulargehalt an Platin, 2 die Ueberführungszahl des Anions und 3 des Kations.

$H_2PtCl_4O_4$.

m	n_a	n_k
0,505	0,137	0,863
0,441	0,132	0,868
0,41	0,125	0,875
0,37	0,122	0,878
0,36	0,126	0,874
0,1	0,111	0,889
0,01	0,077	0,923
0,005	0,075	0,925
	H_2PtCl_6.	
0,22	0,108	0,892
0,007	0,075	0,925

Da bekanntlich die Leitfähigkeit des Platinchlorids sich ausserordentlich mit der Zeit, wahrscheinlich infolge von Belichtung, ändert, wurden die Ueberführungszahlen frischer und längerer Zeit der Sonne ausgesetzter Lösungen verglichen und für übereinstimmend befunden. Dies in Verbindung mit der Uebereinstimmung zwischen den Ueberführungszahlen des Platinchlorids mit denen der Platinchlorwasserstoffsäure scheint darauf hinzudeuten, dass die Annahme Wagner's, gemäss welcher der Zerfall nach der Formel

$$2H_2PtCl_4O = H_2PtCl_6 + PtCl_2O + H_2O,$$

stattfindet, gegenüber der Annahme des Zerfalls in Salzsäure und ein chlorärmeres Salz wahrscheinlicher ist.

Ueberführungsmessungen des $SnCl_4$ ergaben:

m	Λ (Leitf.)	n_a	n_k	Bewegl. Anion	Bewegl. Kation
6,6	14,1	0,004	0,996	0,1	14,0
1,21	183,2	0,073	0,927	13,4	169,8
1,21	183,2	0,098	0,902	18,0	164,2

Die Ueberführungszahlen sind unter der Annahme berechnet, dass ein Zerfall in die Ionen $\overset{++++}{Sn}$ und $4\overline{Cl}$ stattfindet. Aus den Zahlen geht zwar hervor, dass das Metall nach der Kathode übergeführt wird, aber die obige Annahme über den Zerfall ist dennoch offenbar unrichtig, weil die so berechnete Beweglichkeit des Anions von ganz anderer Grössenordnung ist als die des Kations.

W. Stark veröffentlicht in einer Arbeit: **Neue Beiträge zur Kenntniss der Ionen verdünnter Schwefelsäure**[1] eine Anzahl Ueberführungsmessungen in ihrer Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur: Schwefelsäure ist bei grossen Verdünnungen in $2\overset{+}{H}$ und $\overline{\overline{SO_4}}$ zerfallen, in konzentrirten Lösungen wird sie mehr und mehr einbasisch und zerfällt nach der Formel $H_2SO_4 = \overset{+}{H} + H\overline{SO_4}$. Ferner ist die Anzahl der $H\overline{SO_4}$ Ionen für die Bildung der Ueberschwefelsäure nach der Formel $H\overline{SO_4} + H\overline{SO_4} + 2\oplus = H_2S_2O_8$ maassgebend.[2] Da mit der Zunahme der Dissociation in $\overset{+}{H}$ und $H\overline{SO_4}$ die Ueberführungszahl des Anions zunehmen muss, so gehen wahrscheinlich Zunahme der Anion-Ueberführungszahlen und Ueberschwefelsäurebildung parallel, so dass durch Temperaturerniedrigung wie auch durch Konzentrationserhöhung beide wachsen. Letzteres wurde quantitativ bestätigt, ersteres nicht, da bei wachsender Temperatur die Ueberführungszahl des Anions wuchs. Die Wiedergabe der Zahlen kann unterbleiben, da Verfasser selber die Unsicherheit derselben betont.

Dielektrische Leitfähigkeit.

Nach Schenk nimmt das flüssige *p*-Azoxyanisol (Schmelzpunkt etwa 95°), wenn man es allmählich abkühlt, bei etwa +134° einen andern Aggregatzustand an, es wird trübflüssig und verwandelt sich in eine krystallinische Flüssigkeit. Wäre die Schenk'sche Auffassung nicht richtig, sondern die Trübung einer allmählichen Ausscheidung der festen Substanz zuzuschreiben, so müsste sich bei 134° eine Diskontinuität der Kurve Temperatur-Dielektrizitätskonstante zeigen, da bekanntlich alle Körper beim Festwerden ihre Dielektrizitätskonstante stark ändern, was sich durch ein schlechtes Tonminimum im Nernstschen Apparat verräth. R. Abegg und W. Seitz haben in einer Arbeit: **Das dielektrische Verhalten einer krystallinischen Flüssigkeit**[3], die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten des *p*-Azoxyanisol von der Temperatur untersucht. Fig. 28 auf S. 134 zeigt die Ergebnisse. Der Uebergang vom klarflüssigen zum trüb-

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **29**. 385—400.

2) Diese Formel wurde von Nernst aufgestellt (gleichzeitige Entladung zweier $H\overline{SO_4}$-Ionen). Verfasser bevorzugt die von Richards gegebene Erklärung, dass ein Ion $H\overline{SO_4}$ an der Anode zu $H\overset{+}{SO_4}$ umgeladen wird, und dann mit einem anderen $H\overline{SO_4}$ zu $H_2S_4O_8$ zusammentritt. Ein positiv geladenes Anion ist aber ein Unding.

3) Zeitschr. f. physik. Chem. **29**. 491—493.

flüssigen Zustande zeigt keine Diskontinuität, erst bei 95°, wo die Substanz gefriert, fällt die Dielektrizitätskonstante plötzlich auf den Werth 2,3. Zwischen 85 und 95° war das Tonminimum unscharf, um unterhalb 85° wieder scharf zu werden. Oberhalb 95° hat die Substanz den negativen Temperaturkoeffizienten aller Flüssigkeiten.

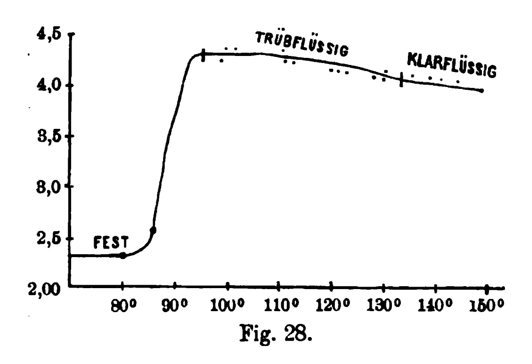


Fig. 28.

Eine Abänderung der Messmethode von Drude[1] für Dielektrizitätskonstanten beschreibt W. D. Coolidge.[2] Er schaltet den mit der zu messenden Substanz gefüllten Kondensator in das Erregersystem ein und bestimmt die dadurch hervorgerufene Aenderung der Wellenlänge bezw. die Dämpfung. Der Kondensator liegt zwischen *B* und *D* (Fig. 24 Jahrb. 4) und durch Verschiebung einer Brücke auf den verlängerten Drähten *M* werden die Resonanzlagen bestimmt, bei denen die Röhre *Z* gut aufleuchtet. Wie bei Drude wurde ein Blondlot'scher Erreger benutzt. Kontrollversuche ergaben gute Uebereinstimmung mit den Drude'schen Werthen. Zunächst wurden einige Gase bestimmt:

Schwefeldioxyd . . .	13,75	für $t = $	14,5°
Ammoniak	16,2	„	14
Chlor	1,88	„	14,1
Kohlendioxyd	$< 2,2$	„	14

Aus den Messungen an flüssigem Ammoniak von Goodwin und Thompson ($\varepsilon = 22$) und dem Werthe 16,2 bei 14° ergiebt sich eine Zunahme von 0,54 % pro Grad. Messungen an Wasser bei verschiedenen Temperaturen ergaben:

t	ε
3,5	86,7
13,6	82,9
19	80,9
24,7	78,6
39,0	73,6

Zwischen 3 und 25° ist die Abnahme linear, —0,432 % pro Grad, oberhalb 25° wird der Temperaturkoeffizient etwas kleiner. Der wahr-

1) Jahrb. 4. 101.
2) Wied. Ann. 69. 125—144.

scheinliche Fehler ist bei Ablesung einer Knotenlage $\pm$ 0,23 %, durch Ablesung mehrerer lässt er sich auf 0,1 % herabdrücken. Der Absorptionskoeffizient $\varkappa$ des Wassers, der dadurch definirt ist, dass die elektrische Energie nach Durchlaufen einer Wellenlänge in der Substanz im Verhältniss $1 : e^{4\pi\varkappa}$ geschwächt wird, ist bei 147 cm Wellenlänge 0,0082. Einige weitere Absorptionscoeffizienten sind:

Methylbenzoat	0,017
Aethylbenzoat	0,018
Amylbenzoat	0,028
Isobutylbenzoat	0,028
Phenylacetat	0,012
Propylformiat	0,008
Isobutylformiat	0,008
Amylformiat	0,009

Für Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl-, Iobutyl-, Amylacetat, Methylformiat, Aethylproprionat, -butyrat und -valeriat ist $\varkappa = 0$.

Eine zweite Methode, die durch Einfachheit der Anordnung ausgezeichnet ist, benutzt die Lecher'sche Wellenerregung (Fig. 29). Die Drähte L und L_1 sind in das Hartgummistück eingelassen und laufen in Quecksilbernäpfe aus, in welche die Elektrodenstiele der Kondensatoren einmünden. B ist eine zur Erde abgeleitete Brücke. Die Aenderung der Hauptfunkenstrecke übt wenig Einfluss auf die Wellenlänge aus, die durch Verschieben der Brücke B oder Elektrodenbiegung variirt werden kann.

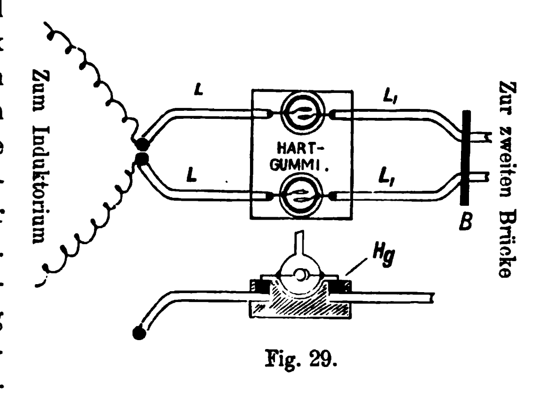


Fig. 29.

Mit diesem Apparat wurden die Angaben Philip's, dass Gemische von Aethyläther und Chloroform eine höhere Dielekrizitätskonstante haben, als die reinen Substanzen, und das Maximum bei ca. 32 % Aether liegt, bestätigt. Die Dielektrizitätskonstanten der Alkohole in verdünnter Lösung verschiedener Lösungsmittel nehmen mit der Verdünnung ab und nähern sich einem Grenzwerthe. Diese Grenzwerthe sind dieselben, die Philip mit langsamen Schwingungen gefunden hat; die verdünnten Lösungen sind also frei von Dispersion im Gegensatz zu den konzentrirten Alkohollösungen. Verf. giebt rechnerisch eine

Theorie für den Blondlot'schen Erreger, die im Original nachzusehen ist. Sie schliesst sich sowohl hinsichtlich der Wellenlänge als der zeitlichen Dämpfungskonstanten der Erfahrung gut an. Man kann aus der Anzahl der beobachteten Knoten den elektrischen Absorptionsindex berechnen.

Dielektrizitätskonstanten und Aggregatzustandsänderungen von Alkoholen bis zu tiefsten Temperaturen wurden von R. Abegg und W. Seitz[1] gemessen und die von Abegg für die Aenderung der Dielektrizitätskonstanten mit der Temperatur aufgestellte Formel[2]:

$$1) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; D = ce^{-\frac{T}{190}}$$

an verschiedenen organischen Stoffen bei tiefen Temperaturen geprüft. c ist die Dielektrizitätskonstante für $T = 0$. Die Messungen wurden mit dem bekannten Nernst'schen Apparat ausgeführt. Die Platinelektroden, konische Platincylinder, starr miteinander verbunden, befanden sich in einem Reagenzrohr, das mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt war und in einen mit der Kältemischung gefüllten Vakuumbecher getaucht wurde. Kältemischungen waren: Wasser für 16°, Schnee für 0°, flüssiges Ammoniak für —34°, feste Kohlensäure für —80°, Toluol für —102°, Aether für —117,6° und Bromäthyl für —125,9°, welch letztere unter Rühren in flüssiger Luft bis zur theilweisen Erstarrung gekühlt waren. Bei den Aggregatzustandsänderungen der untersuchten Alkohole wurden folgende interessante Erscheinungen beobachtet. Die Alkohole — mit Ausnahme von Methylalkohol, der bis zu seiner Erstarrung leichtflüssig bleibt — erhalten mit abnehmender Temperatur eine zähe, gelatinöse Beschaffenheit und scheiden schon dicht unterhalb ihres Schmelzpunktes Krystalle ab, die die Messung der Dielektrizitätskonstante erschweren. In einigen Fällen liess sich aber Unterkühlung erreichen. Der Uebergang von dem zähflüssigen in den amorphen glasigen Zustand vollzieht sich für das Auge kontinuirlich, verräth sich jedoch durch die Verschlechterung des Minimums und das enorme Sinken der Dielektrizitätskonstanten. Bei starkem anhaltenden Abkühlen ging der Isobutylalkohol mit hörbarem, knackendem Geräusch aus der glasigen Modifikation in die krystallinische über, der Methylalkohol beim Erwärmen der stark gekühlten glasigen Masse, ohne dass jedoch dieser letztere Uebergang einen Einfluss auf die Dielektrizitätskonstante hatte.

---

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **29**. 242—248.

2) Jahrb. **4**. 96.

In folgender Tabelle ist D die gemessene Dielektrizitätskonstante bei der Temperatur t^0 C., $D_{ber.}$ die nach der obigen Formel berechnete, D_0 letztere beim absoluten Nullpunkt.

T	D	$D_{ber.}$
	Amylalkohol.	
+ 16	16,1	16,2
0	17,6	(17,6)
— 21,3	19,7	19,7
— 34	20,9	21,0
— 80	27,0	26,8
— 102	30,9	30,1
— 117	32,85 (Maximum)	
	fest 2,4	
	$D_0 = 73,8$	
	Isobutylalkohol.	
+ 16	20,3	20,0
0	21,8	(21,8)
— 21,3	24,5	24,4
— 34	26,2	26,1
— 80	33,7	33,2
	36,4 (Maximum)	
	fest 2,7	
	$D_0 = 91,4$	

Aehnlich gut, theilweise noch besser, ist die Uebereinstimmung bei den anderen untersuchten Alkoholen, von denen hier nur die gefundenen Werthe mitgetheilt seien:

	Propylalkohol	Aethylalkohol	Methylalkohol	Nitrobenzol
+ 16	22,7	26,2	32,4	34,9 (33^0)
0	24,8	28,4	34,9	37,1 (19^0)
— 21,3	27,8	32,1	39,8	37,5 (16^0)
— 34	29,1	34,2	42,4	38,5 (14^0)
— 67	35,7	40,8	—	40,3 (0^0)
— 80	37,6	44,5	53,9	42,8 (—7^0)
— 102	—	—	56,7	43,3 (—9^0)
— 117,7	45,5	—	—	—
— 125,9	47,7	54,9	—	—
(Maximum)	48,0	62,7	64,2	—
	(bei —126^0)	(bei —143^0)	(bei —113^0)	
fest	2,75	2,7	3,07	9,9
$D_0 =$	104,0	119,1	146,3	171,0

Aus den beiden Formeln, die in Analogie mit dem optischen ein konstantes elektrisches Brechungsvermögen k_1 und k_2 voraussetzen, nämlich:

$$(\sqrt{D}-1)\,v = k_1$$

und
$$\frac{D-1}{D-2}\,v = k_2$$

(v das spezifische Volumen der Flüssigkeit) berechnet sich durch Differentiation:

$$(2) \quad \ldots\ldots \quad -\frac{dD}{dT} = \frac{2}{k_1}(\sqrt{D}-1)^2\sqrt{D}\,\frac{dv}{dT}$$

$$(3) \quad \ldots\ldots \quad -\frac{dD}{dT} = \frac{1}{3k_2}(D-1)^3\,\frac{dv}{dT},$$

während obige Formel, die durch die Messungen verifizirt ist,

$$-\frac{dD}{dT} = \frac{1}{190}\,D$$

ergiebt. Ratz und Philips zeigten, dass Formel 3, Philips dass auch Formel 2 nicht mit den Erfahrungen stimmt, der Temperaturkoeffizient ist also nicht $(D-1)^3$ oder $(\sqrt{D}-1)^2\sqrt{D}$ proportional, sondern der Dielektrizitätskonstante D, ein Resultat, das bisher theoretisch nicht erklärt werden kann.

Nach der etwas veränderten Gordon'schen Methode bestimmte F. Hasenöhrl die Dielektrizitätskonstante von verflüssigtem Stickoxydul und Sauerstoff.[1] Die Kapazität eines Kondensators, der dem Messkondensator parallel geschaltet war, wurde erst luftleer, sodann mit dem zu untersuchenden flüssigen Gas gefüllt gemessen, beides bei derselben Temperatur (Siedetemperatur des Gases). Gefunden wurde $K_{N_2O} = 1{,}933$, $K_{O_2} = 1{,}465$ mit wahrscheinlichen Fehlern von unter 0,5 und 0,7 %. Die Grösse

$$\frac{k-1}{k+2}\cdot\frac{1}{d}$$

ist für gasförmiges und flüssiges Stickoxydul annähernd gleich, für O_2 fehlen die zum Vergleich nöthigen Grössen.

1) Versl. Kon. Acad. Wetensch. Amsterdam **1899**. 137—157. Beibl. z. Wied. Ann. **1900**. 119.

Elektrische Energie.

Allgemeines.

Die van't Hoff'sche Energiegleichung oder die Nernst'sche Gleichung sind bisher nur in sehr wenig Fällen einer voraussetzungslosen Prüfung zugänglich gewesen, weil sich die meisten Reaktionen entweder nicht zu einem elektromotorisch wirksamen galvanischen Element verwenden lassen oder aber ihr Gleichgewicht bei Konzentrationen liegt, die chemisch nicht mehr messbar sind. Die einzigen Fälle, bei denen beides zu erreichen war, sind die von Bredig und Knüpffer[1] und von Nernst und Ogg[2] beschriebenen. Dieses Gebiet bietet deshalb ein ganz besonderes Interesse.

Dasselbe wird durch eine Arbeit von V. Rothmund[3] (Elektromotorische Kraft und chemisches Gleichgewicht) berührt. Nach Ritter soll die Spannungsreihe der Metalle identisch mit der Reihe ihrer Affinität zum Sauerstoff sein. Diese Forderung ist aber nicht exakt erfüllt, weshalb Verfasser die Beziehung zwischen den beiden Grössen ableitet. Die Prüfung der bekannten van't Hoff'schen Energiegleichung ist bisher nur für Ionenreaktionen in Angriff genommen worden, doch kann man die Gleichung auf jeden beliebigen nicht elektrochemischen Vorgang anwenden. So berechnet sich die Dissociationsspannung eines Metalloxydes aus der elektromotorischen Kraft E einer Kette

Metall | Oxyd — Kalilauge | Platin mit Sauerstoff

nach der Formel

$$E = \frac{RT}{4f} \ln \pi,$$

worin f die mit einem Aequivalent verbundene Anzahl Coulombs ist; die Gleichgewichtskonstante der van't Hoff'schen Formel ist hier identisch mit dem Dissociationsdruck π; da der Sauerstoff als O_2 entwikelt wird, werden durch ihn $4f$ Coulombs übertragen.

Die Formel lässt sich folgendermaassen beweisen. Die Zersetzung von 2 Mol des Oxydes, d. h. Entwicklung von 1 Mol O_2 giebt, wenn umkehrbar, d. h. unter dem Druck der Dissociationsspannung geleitet, die Arbeit

$$\pi v = RT.$$

Drückt man den Sauerstoff auf Atmosphärendruck zusammen, so ist die hierbei zu leistende Arbeit:

---

1) Jahrb. **5**. 115.

2) ib. **4**. 58 und **5**. 132.

3) Zeitschr. f. physik. Chem. **31**. 69—78.

$$-\int_{\pi}^{1} p \cdot dv = RT \ln \pi.$$

Oxydirt man das Metall wiederum in einem galvanischen Element nach obigem Schema, so ergiebt sich für 4 Aequivalente Umsetzung die Arbeit $-4Ef$ und gleichzeitig muss $\pi \cdot V = RT$ Arbeit geleistet werden, um den Sauerstoff auf 1 Atmosphäre zu erhalten. Ist der ganze Sauerstoff verbraucht, so ist der alte Zustand wiederhergestellt, es ist also

$$RT + RT \ln \pi - 4Ef - RT = 0,$$

$$E = \frac{RT}{4f} \cdot \ln \pi.$$

Ist n die Werthigkeit des Metalles, P_m seine Lösungstension, P_0 die des Sauerstoffs und c_m und c_0 die Konzentration der Metall- resp. Hydroxylionen, so lautet die Nernst'sche Formel

$$E = \frac{RT}{f} \ln \frac{\sqrt[n]{P_m} \cdot P_0}{\sqrt[n]{c_m} \cdot c_0}.$$

Aus beiden Formeln ergiebt sich

$$\pi = \left(\sqrt[n]{\frac{P_m}{c_m}} \cdot \frac{P_0}{c_0}\right)^4.$$

Da eine an Oxyd gesättigte Lösung konstantes Löslichkeitsprodukt hat, so ist

$$\sqrt[n]{c_m} \cdot c_0 = \gamma,$$

$$\pi = \frac{P_m^{\frac{4}{n}}}{\gamma^4} \cdot P_0^4.$$

γ ist von der Konzentration unabhängig. Die Dissociationsspannung hängt also ausser von der Lösungstension noch von der Konstanten γ ab, d. h. die Lösungstension des Metalles allein bestimmt nicht die Dissociationsspannung seines Oxydes.

Verfasser fand für die Kette

Hg | HgCl — nNaCl — nNaOH — HgO | Hg . . 0,121 Volt,

Smale fand für

Pt_{O_2} | nNaOH — nNaCl — HgCl | Hg . . . . 0,038 „

woraus folgt

Pt_{O_2} | nNaOH — HgO | Hg . . . . 0,159 „

Die Potentialdifferenz NaCl — NaOH fällt bei der Addition heraus. In der dritten Kette geht Quecksilber in Lösung, es muss also Sauerstoff vom Atmosphärendruck das Quecksilber oxydiren. Die scheinbar gegentheilige Erfahrung lässt vermuthen, dass die

Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam von statten geht. Aus der E. M. K. = 0,159 Volt ergiebt sich die Dissociationsspannung des Quecksilberoxydes $\pi = 10^{-10,96}$ Atm. oder $= 10^{-8,08}$ mm Hg.

In ähnlicher Weise muss zwischen den Dissociationskonstanten der Gase und den Lösungstensionen ein Zusammenhang existiren. Verfasser behandelt den Fall des Jodwasserstoffes und kommt zu dem Satz, dass die der Lösungstension entsprechende Konzentration als das Theilungsverhältniss zwischen einem Gas und dem daraus entstehenden Ion aufgefasst werden kann. Ein weiteres Beispiel ergiebt die Dissociation des Salmiaks in Gasform und in Lösung. Man denke sich folgenden Cyklus von Gleichgewichten:

$$NH_4Cl \text{ (gasförmig)} \rightleftarrows NH_3 \text{ (gasförmig)} + HCl \text{ (gasförmig)},$$
$$NH_3 \text{ (gasförmig)} \rightleftarrows NH_3 \text{ (gelöst)},$$
$$NH_3 \text{ (gelöst)} + H_2O \rightleftarrows \overset{+}{NH_4} + \overset{-}{O}H,$$
$$HCl \text{ (gasförmig)} \rightleftarrows HCl \text{ (gelöst)},$$
$$HCl \text{ (gelöst)} \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{-}{Cl},$$
$$\overset{+}{H} + \overset{-}{O}H \rightleftarrows H_2O,$$
$$\overset{+}{NH_4} + \overset{-}{Cl} \rightleftarrows NH_4Cl \text{ (gelöst)},$$
$$NH_4Cl \text{ (gelöst)} \rightleftarrows NH_4Cl \text{ (gasförmig)}.$$

Das Produkt sämmtlicher Gleichgewichtskonstanten dieser Vorgänge, die alle der Beobachtung zugänglich sind, muss gleich 1 sein (Nernst, theor. Chem., 2. Aufl., S. 463). Man kann also mit Hilfe dieser Beziehungen das Gleichgewicht einer der Reaktionen berechnen, ferner die Dissociation des Salmiakdampfes aus den Löslichkeiten des Ammoniaks, der Salzsäure und des gasförmigen Salmiaks und den Dissociationskonstanten dieser Stoffe und des Wassers. Auch ist es möglich, die maximale Arbeit, die ein Vorgang leisten kann, zu ermitteln, auch wenn direkte Beobachtung des Gleichgewichtszustandes nicht möglich ist, d. h. es würden auf diesem Wege die ergochemischen Gleichungen zu ergänzen sein.

H. Danneel fand in einer Arbeit: Elektromotorische Kraft und chemisches Gleichgewicht[1] das Gleichgewicht der Reaktion

$$2Ag + 2HJ = 2AgJ + H_2$$

bei einer Jodwasserstoffkonzentration von 0,043 normal. Dies in die Nernst'sche Formel eingesetzt ergiebt die Löslichkeit des Jodsilbers zu $0,567 \times 10^{-8}$. Eingehendere Besprechung muss bis zum Erscheinen der ausführlichen Arbeit verschoben werden.

1) Zeitschr. f. Elektroch. 6. 293—295.

W. D. Bancroft (Veränderlichkeit der Volta'schen Kette[1]) setzt auseinander, warum er die von Nernst[2] gegebene Anwendung der Phasenregel auf die Volta'sche Kette für nicht richtig hält. Sie setzt voraus, dass, wenn keine Dampfphase zugegen ist, die E. M. K. der Kette unabhängig von Temperatur und Druck ist, wenn dagegen eine Dampfphase mit Wasser allein ohne Luft vorhanden ist, die E. M. K. unabhängig von der Temperatur sein müsse, was mit den Versuchen in Widerspruch stehe. Die Theorie ist für diesen Fall schon von Gibbs gegeben, der zu den gewöhnlichen Gleichgewichtsbedingungen noch die E. M. K. einführte; die Veränderlichen sind die n Komponenten, Druck, Temperatur und E. M. K. So lange z. B. in dem Element Zn | $ZnSO_4$ | Hg_2SO_4 | Hg die vier Systeme isolirt gehalten werden, ist die Veränderlichkeit gleich der Summe der Veränderlichkeiten der Einzelsysteme $V = \Sigma v$. Bei gleichmässigem Druck und m Einzelsystemen werden $m - 1$ unabhängig variable Drucke eliminirt; das Gleiche gilt für die unabhängig Veränderliche, die Temperatur, auch hier werden $m - 1$ unabhängig variable Temperaturen eliminirt, so dass schliesslich

$$V = \Sigma v - 2(m - 1) = \Sigma(v - 2) + 2$$

ist. An der Hand dieser Formel bespricht Verfasser eine Anzahl Elemente ohne Gasphase. Berücksichtigt man die Gasphase, so wird die Zahl der Veränderlichen um so viel erhöht, als Druckwerthe hinzukommen, so dass jetzt die Gleichung

$$V = \Sigma(v - 1) + 1$$

gilt.

Ueber das elektrolytische Potential und seine Anwendung lautet eine kurze Notiz von A. Schükarew.[3] Die von Gibbs „chemisches Potential", von Helm „chemische Intensität" genannte Grösse ist enthehrlich und deshalb willkürlich. Man kann jeder Veränderung, jeder Eigenschaft des Körpersystems einen besonderen Antheil in der Veränderung der Gesammtenergie zuschreiben und kann diese partiellen Energieveränderungen „allgemeine Potentiale" nennen und erwarten, dass mit der Einführung solcher Grössen in vielen Fällen eine vereinfachte Lösung verschiedener Probleme gelingt. Verfasser sucht das Problem der elektrolytischen Eigenschaften von Lösungen mittels Einführung solcher Funktion, des elektrolytischen Potentials, zu lösen und kommt auf im Auszuge nicht wiederzugebendem Wege zu der Formel:

---

1) Journ. of physic. Chemistry **2**. 427—440 (1898); Beibl. z. Wied. Ann. **1899**. 825—826.

2) Theor. Chem. S. 560.

3) Zeitschr. f. physik. Chem. **29**. 726—729.

$$\frac{\ln v_0 - \ln v}{\ln \lambda_0 - \ln \lambda} = \text{konst.},$$

worin v und λ die Verdünnung resp. Leitfähigkeit, v_0 und λ_0 dieselben bei grosser Verdünnung sind. Bei Einsetzen von 1024 für v_0 und 46 für λ_0 ergiebt sich für Essigsäure eine gute Konstanz des Bruches bei den Verdünnungen von 8 — 512. Die Konstante ist sehr nahe 2. Daraus ergiebt sich

$$\ln \frac{v}{v_0} = 2 \ln \frac{\lambda}{\lambda_0}$$

und, da v_0 und λ_0 als konstant genommen werden können,

$$\frac{\lambda^2}{v} = \text{konst.}$$

Dieselbe Gleichung ergiebt sich aus dem Verdünnungsgesetz

$$\frac{\lambda}{v_\infty (\lambda_\infty - \lambda)} = \text{konst.},$$

wenn λ gegen λ_∞ sehr klein ist, was für schwache Elektrolyte immer der Fall ist.

Die elektromotorische Kraft von Konzentrationszellen ohne Diffusion ist nach J. E. Trevor[1] nur dann der absoluten Temperatur proportional, wenn die Verdünnungswärme von der einen Lösung zur anderen zu vernachlässigen ist. Das ist a priori bei sehr verdünnten Lösungen der Fall, aber nicht bei weniger verdünnten. Verfasser stellt Berechnungen an, in welcher Form die Verdünnungswärmen in die Formeln hineinkommen; da wegen Unkenntniss der Verdünnungswärmen Vergleiche mit experimentellen Zahlen nicht gemacht werden konnten und die mathematischen Entwicklungen im Auszug nicht wiederzugeben sind, sei auf das Original verwiesen.

Die Arbeit von Abegg und Bose[2]: Ueber den Einfluss gleichioniger Zusätze auf die elektromotorische Kraft von Konzentrationsketten und auf die Diffusionsgeschwindigkeit; Neutralsalzwirkungen, enthält im Wesentlichen dasselbe, was in den anderen, S. 25 besprochenen Arbeiten derselben Verfasser ausgeführt ist.

Ueber elektrische Reaktionsgeschwindigkeit stellt E. Cohen[3] folgende Betrachtungen an. Schaltet man zwei Elemente gegeneinander, welche nach folgendem Schema zusammengesetzt sind:

1) Journ. of physic. Chemistry **3**. 95—106.
2) Zeitschr. f. physik. Chem. **30**. 545—556.
3) Zeitschr. f. Elektroch. **6**. 85—87.

In Bezug auf das Anion umkehrbare Elektrode	Gesättigte Lösung des Salzes *S* in Gegenwart der stabilen festen Phase dieses Salzes	In Bezug auf das Kation umkehrbare Elektrode

und

In Bezug auf das Anion umkehrbare Elektrode	Gesättigte Lösung des Salzes *S* in Gegenwart der metastabilen festen Phase dieses Salzes	In Bezug auf das Kation umkehrbare Elektrode

so entsteht ein Umwandlungselement dritter Art. Ein Beispiel bilden zwei gegeneinander geschaltete Clarkelemente, in deren einem das Zinksulfat als $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, in dem anderen als $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ vorhanden ist. Die E. M. K. dieses kombinirten Elementes ist das Maass für die freie Energie der Umwandlung des einen Hydrates in das andere. Sind Ω_1 und Ω_2 die Widerstände der Elemente, so ist die Konstante der elektrischen Reaktionsgeschwindigkeit

$$k_1 = \frac{E}{\Omega_1 + \Omega_2}.$$

Die Beobachtungen des Verfassers sind in folgender Tabelle enthalten.

T Grad	E Millivolt	Ω_1	Ω_2	k_1
— 5	16,2	0,0491	0,0577	151,7
0	14,9	0,0423	0,0498	161,8
5	13,5	0,0371	0,0437	167,0
9	12,3	0,0337	0,0397	167,6
15	10,3	0,0299	0,0348	159,2
25	6,4	0,0260	0,0302	113,8
30	4,2	0,0248	0,0274	80,4
35	1,9	0,0241	0,0252	38,5
39	0,0	0,0237	0,0237	0,0

Zeichnet man k_1 als Funktion der Temperatur in eine Kurventafel ein, so sieht man, dass die elektrische Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem kryohydratischen Punkt des $ZnSO_4 7H_2O$ (— 6°) und 9° steigt, um dann bis zur Umwandlungstemperatur (+ 39°) zu fallen. Die Kurve hat denselben Verlauf wie die der Krystallisationsgeschwindigkeit vieler Körper bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes.

Spezielle Messungen elektromotorischer Kräfte.

Ketten mit geschmolzenen Salzen. — Eine Reihe von Elementen, die statt der wässerigen Lösung geschmolzene Salze als Elektrolyt enthalten, ist in diesem Jahre veröffentlicht worden.

Die erste Arbeit der Art wurde von V. Czepinski[1] veröffentlicht: Ueber die Aenderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle. Zweck derselben ist, die Polarisation bei der Elektrolyse geschmolzener Salze zu bestimmen und „zu prüfen, ob dieselbe denjenigen Forderungen entspricht, die sich aus der Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre auf die chemischen Vorgänge ergeben.“ Nach einer sehr ausgedehnten Einleitung über die Gibbs-Helmholtz'sche Gleichung beschreibt Verfasser die Untersuchungsmethode. Es wurden die Polarisationen von Ketten mit geschmolzenen Elektrolyten bei verschiedenen Temperaturen gemessen und aus dem Temperaturkoeffizienten gemäss der Gleichung

$$p = Q + T\frac{dp}{dT}$$

die Bildungswärmen Q ermittelt und mit den anderweitig gefundenen verglichen. Zur Kontrolle wurden die elektromotorischen Kräfte analoger Ketten gemessen und mit den Polarisationswerthen verglichen. V-förmige Röhren, die sich in einem Sandbade befanden, wurden mit dem zu untersuchenden Salz gefüllt und mit zwei Kohlenelektroden in beiden Schenkeln versehen; die Kathode reichte bis auf den Boden, so dass sie mit dem abgeschiedenen geschmolzenen Metall Kontakt gab; die Schmelze wurde elektrolysirt und darauf die Polarisationsspannung nach Unterbrechen des Elektrolysirstromes gemessen. Die Anodenkohle hatte eine so grosse Polarisationskapazität, dass die Ausschläge des Voltmeters lange genug konstant blieben. Bei Messung der Ketten wurde, im Falle des Chlorzinks, Chlor durch die Anodendochtkohle in die Schmelze geblasen. Die Temperaturen wurden in allen Fällen mit einem Platin-Platinrhodium-Thermoelement gemessen. Chlorzink: Eine Tabelle zeigt, dass die Polarisationswerthe zwischen 408 und 728° von 1,5765 bis 1,2089 Volt sinken, der Temperaturkoeffizient der Polarisation von 0,00074 bis 0,0031 steigt. Die daraus berechneten Wärmetönungen variiren zwischen 88,7 und 97,8 Kal. ganz unregelmässig in dem Temperaturintervall von 408 bis 568°, um dann zu steigen (110,5 bei 608° und 185,1 bei 688°; die Werthe sind mit 5 resp. 6 Stellen angegeben!). Trotz der Ungenauigkeit vergleicht Verfasser seine Werthe mit der aus der bekannten Bildungswärme des $ZnCl_2$ bei 18° (97,2 Kal.) unter Berücksichtigung der ebenfalls bekannten spezifischen Wärmen des abgeschiedenen Zinks, Chlors und des Chlorzinks berechneten Re-

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **19**. 208—282 und Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. **31**. 315—320.

aktionswärme für die Temperaturen 408 und 468° (95,902 — S und 97,59 — S; S ist die unbekannte latente Schmelzwärme des Chlorzinks) und findet die Uebereinstimmung mit den für die gleichen Temperaturen gefundenen Werthen 95,869 resp. 96,101 gut; für die anderen Temperaturen sind die berechneten Bildungswärmen nicht notirt. Aus den Werthen der Bildungswärmen oberhalb und unterhalb des Schmelzpunktes des Zinks (419°) wird noch die Schmelzwärme des Zinks zu 1,94 Kal. ausgerechnet, in „befriedigender" Uebereinstimmung mit anderweitig gefundenen 1,83 Kal. Die Unterschiede, etwa 1,8%, sind aus derselben Tabelle berechnet, deren unregelmässige Oscillationen 12% betragen! **Bromzink:** Polarisation 1,35 bis 0,85 Volt zwischen 340 bis 670°; Temperaturkoeffizienten 0,000493 bis 0,00385; Bildungswärme 76,5 bis 141 Kal. Auf die vergleichenden Rechnungen soll hier nicht mehr eingegangen werden, da sie denjenigen beim Chlorzink ähnlich sind. In folgender Tabelle über die weiteren Messungen sind die Zahlen des Verfassers abgerundet wiedergegeben.

Temperatur	Polarisation	$\frac{dp}{dT}$	Bildungswärme
		Chlorblei:	
466—786	1,27—1,02	$0{,}0_3 8 - 0{,}0_3 9$	86,2—95
		Bromblei:	
310—740	1,13—0,8	$0{,}0_3 35 - 0{,}0_2 1$	73,5—89,5
		Jodblei:	
405—748	0,7 —0,4	$0{,}0_3 7 - 0{,}0_2 17$	53 —96,4
		Chlorsilber:	
460—750	0,9 —0,8	$0{,}0_3 4 - 0{,}0_2 1$	27,6—42,8
		Bromsilber:	
440—730	0,8 —0,5	$0{,}0_3 4 - 0{,}0_2 6$	26 —43
		Jodsilber:	
320—740	0,6 —0,5	$0{,}0_3 45 - 0{,}0_3 42$	20,4—21,2

Zum Schluss sind Ketten nach dem Typus

$$\underset{\text{fl.}}{Zn},\ \underset{\text{fl.}}{ZnCl_2}\ |\ \underset{\text{fl.}}{PbCl_2},\ \underset{\text{fl.}}{Pb}$$

gemessen und mit den Differenzen der Polarisationswerthe

$$Zn\ |\ ZnCl_2\ |\ Cl_2 - Cl_2\ |\ PbCl_2\ |\ Pb$$

verglichen. Die Uebereinstimmung lässt zu wünschen.

An die Messungen der Ketten vom Typus

$$Pb\ |\ PbCl_2 - ZnCl_2\ |\ Zn$$

knüpft R. **Lorenz**[1] (Ueber die Aenderung der freien Energie

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **19**. 283—290.

bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle) einige theoretische Betrachtungen vom Standpunkte der Ionentheorie über das Gleichgewicht der Reaktionen

$$\text{Metall} + \text{Halogen} \rightleftarrows \text{Halogenmetall}.$$

Eine Fortsetzung der Arbeit von Czepinski liefert O. H. Weber: Ueber die Aenderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Metalle.[1] Czepinski gelangte nur bis 750°, wo das als Zellwand benutzte Glas anfing weich zu werden. Weber benutzte Porzellan und konnte die Messungen bis 1000° ausdehnen. Die freie Energie soll nach der Helmholtz'schen Formel

$$E = U + T\frac{dE}{dT}$$

linear mit der Temperatur veränderlich sein; die Aenderung derselben hatte aber bei höheren Temperaturen bei den Messungen Czepinski's Unregelmässigkeiten gezeigt, wo die freie Energie der Temperatur gegenüber verzögert steigt. Weber konnte nachweisen, dass der Grund in ungenügender Trennung zwischen Anoden- und Kathodenraum zu suchen ist, d. h. in Diffusion und daraus resultirender Depolarisation; ausserdem treten natürlich dort Unregelmässigkeiten auf, wo die Dampfspannung des abzuscheidenden Metalles anfängt merklich zu werden.

Zur Untersuchung gelangten folgende Einzelkombinationen:

$$Pb \mid PbCl_2 \mid Cl_2$$

$$E_{t\,(=506\text{ bis }890^0)} = 1{,}2818 - 0{,}000584\,(t - 506);$$

oberhalb 890° wird der Werth $-\frac{dE}{dT}$ schnell grösser. Die Uebereinstimmung zwischen der thermodynamisch gefundenen Gesammtenergie ($U_{th} = 78{,}155$) und der elektrisch gefundenen ($U_{el} = 77{,}9$ bis $78{,}35$) ist gut. Die Gesammtenergie ändert sich in diesem Temperaturbereich nicht mit der Temperatur, so dass die Helmholtz'sche Gleichung anwendbar bleibt.

$$Pb \mid PbBr_2 \mid Br_2$$

$$E_{t\,(=490\text{ bis }800^0)} = 1{,}0571 - 0{,}0005\,(t - 490);$$

hier ist die Uebereinstimmung zwischen $U_{el} = 64{,}5$ und $U_{th} = 68{,}3$ nicht so gut. Besser ist sie in dem unterhalb des Schmelzpunktes zwischen 430 und 480° liegenden Temperaturbereich ($U_{el} = 69{,}5$, $U_{th} = 70$). $\frac{dE}{dT}$ ist 0,00064.

$$Ag \mid AgCl \mid Cl_2$$

$$E_{t\,(=650\text{ bis }1100^0)} = 0{,}8848 - 0{,}00027\,(t - 650),$$

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **31**. 305—360.

$$Cd \mid CdCl_2 \mid Cl_2$$

$$E_{t\,(= 590 \text{ bis } 780^0)} = 1{,}368 - 0{,}00058\,(t - 590);$$

von 780 bis 964⁰ steigt der Temperaturkoeffizient stark (bis 0,06).

$$Cd \mid CdBr_2 \mid Br_2$$

$$E_{t\,(= 610 \text{ bis } 720^0)} = 1{,}132 - 0{,}000486\,(t - 610);$$

auch in den Cadmiumketten ist die Uebereinstimmung zwischen U_{th} und U_{el} befriedigend (2 bis 3 %) Unterschied). — Weitere Versuche gelten der Messung der Ketten zwischen 500 und 1000⁰:

$Pb \mid PbCl_2 - PbBr_2 \mid Pb$,
$Pb \mid PbCl_2 - KCl\,NaCl - AgCl \mid Ag$,
$Pb \mid PbBr_2 - KCl\,NaCl - AgBr \mid Ag$,
$Pb \mid PbCl_2 - KCl\,NaCl - AgBr \mid Ag$.

Aus der Konstanz der Wärmetönung der Reaktion über weitere Temperaturgebiete ergiebt sich der Satz, dass die Molekularwärme der entstehenden Produkte gleich der Summe der Atomwärmen ist. Weitere Ergebnisse der Arbeit sind:

	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Schmelzwärme
$PbCl_2$ . . .	506	956	5,607 Kal.,
$PbBr_2$ . . .	490	918—920	5,1 „
$AgCl$ . . .	—	über 1200	ca. 4,4 „
$AgBr$ . . .	—	„ 1300	— „
$CdCl_2$ . . .	566—570	964	10,5 „
$CdBr_2$ . . .	580	863	5—5,2 „
			Verdampfungswärme
Cd	—	770	26 „

An diese Arbeit schliesst wiederum R. Lorenz einige Betrachtungen: Ueber die Aenderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle,[1] in denen er die Resultate der Arbeiten von Czepinski und Weber übersichtlich zusammenfasst. Zum Schluss extrapolirt Verfasser die dort gefundenen Messungsreihen auf gewöhnliche Temperaturen und findet, dass die Kette

$$Pb_{\text{fest}} \mid PbCl_{2\,\text{fest}} \mid Cl_{2\,\text{gasförmig}}$$

1,65 Volt besitzen würde, woraus sich eine Konzentration der Ionen im festen Bleichlorid von ca. 10^{-2}fach normal berechnen würde. Die von Bodländer aus der Löslichkeit berechnete Zersetzungsspannung ist 1,59, d. h. nicht sehr verschieden von jenem Werth. Chlorsilber würde etwa zweimal so stark dissociirt sein als Blei-

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 22. 241—255.

chlorid, ein Verhältniss, das demjenigen der wässerigen Lösungen in den Typen der zwei- und einwerthigen Halogensalze entsprechen würde. Verfasser hebt aber selbst hervor, dass eine solche Extrapolation nicht ganz einwandsfrei ist.

Von einem etwas anderen Gesichtspunkte wird derselbe Gegenstand von C. Mac Cheyne Gordon in einer Arbeit: Kontaktpotentiale zwischen Metallen und geschmolzenen Salzen und die Dissociation geschmolzener Salze[1] behandelt. Die Messungen verdienen Interesse, weil sie im Zusammenhang mit der Theorie der Kontaktpotentiale stehen und Schlüsse auf die Dissociation geschmolzener Salze zu ziehen gestatten. Es wurden Ketten des Typus

$$\mathrm{Ag}\left|\begin{array}{c} x_1\,\mathrm{AgNO_3} \\ \mathrm{in} \\ y_1\,\mathrm{KNO_3} + y_1\,\mathrm{NaNO_3} \end{array}\right|\begin{array}{c} x_2\,\mathrm{AgNO_3} \\ \mathrm{in} \\ y_2\,\mathrm{KNO_2} + y_2\,\mathrm{NaNO_3} \end{array}\right|\mathrm{Ag}$$

untersucht und die Werthe mit den nach der Nernst'schen Formel

$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{n} \ln \frac{C_2}{C_1}$$

berechneten verglichen. Die Montirung der zu messenden Zelle in dem Dampfbad von konstanter Temperatur ist durch Fig. 30 veranschaulicht. Der Glascylinder D, der als Dampfmantel dient, ist bei W mit Quecksilber oder Wood'schem Metall mit dem gusseisernen Kasten J, der siedendes Diphenylamin (298°) oder Chinolin (234°) enthält, abgedichtet. Das Reagenzrohr C enthält ausser dem Thermometer T die beiden Röhren A_1 und A_2, mit Silberdrahtelektroden E_1 und E_2 und mit den zu untersuchenden Lösungen gefüllt. Verbindungsflüssigkeit (S) war entweder $NaNO_3 + KNO_3$ (wegen des niedrigen Schmelzpunktes dieses Gemisches wurde es reinen Salzen vorgezogen), oder sie hatte dieselbe Zusammensetzung wie die am wenigsten konzentrirte Elektrodenflüssigkeit. Weil diese Lösungen durch Abwägen hergestellt waren, mussten die Molekularkonzentrationen durch Dichtemessungen ermittelt werden. Die so gefundene Tabelle ist:

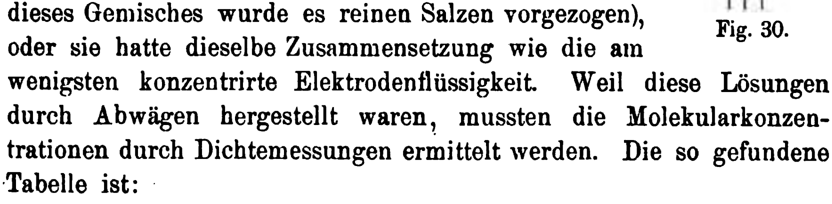


Fig. 30.

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 28. 302—312.

Gewichtsprozente $AgNO_3$	Spezif. Gew.	Mol. $AgNO_3$ im Liter
0,1	1,84	0,0108
1	—	0,11 (geschätzt)
10	2,02	1,16
50	2,61	7,68
100	3,82	22,5

Folgende Tabelle enthält die Potentialmessungen, verglichen mit den nach der Nernst'schen Formel berechneten Werthen.

Prozent $AgNO_3$		E. M. K. $t = 234^\circ$		E. M. K. $t = 298^\circ$	
Lösung I	Lösung II	ber.	beob.	ber.	beob.
1	0,1	0,101	0,100	0,114	0,110
10	1	0,102	0,100	0,115	0,112
50	10	0,082	0,071	0,093	0,080
100	50	0,045	0,039	0,051	0,045

Die Werthe sanken schnell vom Beginn der Erhitzung ab; nach erneuter Füllung wurden jedoch wieder die alten Werthe erhalten; wahrscheinlich reagirten die Elektroden mit den Lösungen. Die Potentialdifferenz an der Berührung der Lösungen wurde vernachlässigt, da bekanntlich die Ueberführungszahlen, die allein darauf von Einfluss sind, bei den hohen Temperaturen nach den vorliegenden Messungen alle nicht weit von 0,5 entfernt liegen. Die Uebereinstimmung bei den in Bezug auf Silbernitrat verdünnten Lösungen zeigt, dass hier die Gasgesetze Gültigkeit haben und dass die Dissociation vollständig ist. Bei den konzentrirteren Lösungen scheint die Unvollständigkeit der Dissociation die Werthe zu beeinflussen, und man hat hier ein Mittel, den Dissociationsgrad für eine 50- und 100prozentige Silbernitratlösung zu berechnen. Folgende Tabelle ist aus den Werthen bei $t = 234^\circ$ ermittelt unter der Voraussetzung, dass bei 0,1 prozentiger Lösung die Dissociation annähernd vollständig ist.

Prozent $AgNO_3$	$\log \frac{C_2}{C_1}$ beob.	$\log \frac{C_2}{C_1}$ ber.	Dissociationsgrad
50	2,8508	2,6912	0,69
100	3,3172	3,0784	0,58

Der Werth 0,58 für reines geschmolzenes Silbernitrat scheint auf den ersten Blick etwas unwahrscheinlich, da reine Substanzen, z. B. Wasser oder Säuren, sehr wenig dissociirt zu sein pflegen. Die Messungen der Leitfähigkeit, z. B. von Poincaré, beweisen jedoch

ein ganz anderes Verhalten der geschmolzenen Substanzen. Bei den Flüssigkeiten gewöhnlicher Temperatur steigt die Leitfähigkeit unverhältnissmässig stark durch das Vermischen und wird erst in vielen Fällen dadurch messbar; bei den geschmolzenen Salzen setzt sich dagegen die Leitfähigkeit fast additiv aus denjenigen der getrennten Salze zusammen.

Ketten mit wässerigen Lösungen. — Die Konstitutionsbestimmungen der Stickstoffverbindungen sind in letzter Zeit in den Vordergrund des Interesses getreten, da die verschiedene (drei- resp. fünffache) Werthigkeit, der leichte Uebergang der einen in die andere ein komplizirtes und für die Valenzlehre um so interessanteres Bild giebt. R. Kieseritzky[1] hat elektrometrische Konstitutionsbestimmungen verschiedener Quecksilberoxyd-Stickstoffverbindungen durch Messung der Potentialdifferenz einer Quecksilberelektrode in diesen gegen eine Decinormal-Calomelelektrode angestellt, d. h. Messungen des Ionendrucks des Quecksilbers in diesen Verbindungen. Da ein Theil der Quecksilbersalze in Wasser schwer löslich ist, wurden sie in $^1/_{10}$ normaler Kaliumsulfatlösung gelöst, und es wurden im Allgemeinen in Bezug auf Quecksilber $^1/_{100}$ normale, in Fällen grösserer Unlöslichkeit gesättigte Lösungen benutzt. Ein + Zeichen in folgender Tabelle bedeutet, dass der Strom von der Normalelektrode zu der zu untersuchenden geht, ein — Zeichen umgekehrte Richtung. Die Tabelle enthält in der ersten Vertikalreihe die Substanz, deren Quecksilberverbindung gemessen wurde, in der zweiten die Konzentration in Aequivalenten, in der dritten die Spannung.

Triglykolamidsäure . . .	gesättigt	+ 0,290 Volt
Diglykolamidsäure . . .	0,01	+ 0,307
„ . . .	0,001	+ 0,284
Hippursäure	0,001—0,002	+ 0,284
Glykokoll	0,01	+ 0,227
Acetamid	0,01	+ 0,229
Propionamid	0,01	+ 0,225
Benzamid	gesättigt	+ 0,201
Harnstoff	„	+ 0,20—0,21
Salicylsäureamid	„	+ 0,20—0,21
Oxamid	„	+ 0,12—0,13
Malonylamid	„	+ 0,128
Succinamid	„	+ 0,262

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 28. 385—423.

2) Jahrb. 4. 70.

Succinimid	0,01	+ 0,07—0,08 Volt
Cyanwasserstoff	0,01	+ 0,04
Alloxan	gesättigt	— 0,141
Alloxantin	"	— 0,13
Parabansäure	"	+ 0,04—0,06
Harnsäure	"	— 0,04
Dibenzamid	"	+ 0,297
Phtalamid	"	+ 0,10
Cyanursäure	"	+ 0,08

Aus der Diskussion der Resultate ist Folgendes hervorzuheben. Die Dissociation ist insofern eine konstitutive Eigenschaft, als die Quecksilberamidverbindungen viel stärker dissociirt sind als die Quecksilberimidverbindungen. Stärker als beide sind solche Verbindungen dissociirt, bei denen das Quecksilber an den Carboxylsauerstoff gekettet ist. Beim Glykokollquecksilber ist das Hg an den Stickstoff gebunden, es hat also die Formel

$$COOHCH_2HN - Hg - NHCH_2COOH.$$

Die Cyanwasserstoffsäure scheint nach diesen Messungen eine Imidverbindung zu sein entsprechend der Formel $H - N = C$, ebenso ist bei dem Succinimid der durch Quecksilber ersetzte Wasserstoff an den Stickstoff gebunden, während andere chemische Eigenschaften wiederum auf eine direkte Bindung des ersetzbaren Wasserstoffs an Sauerstoff hinweisen. Wollte man Tautomerie annehmen, d. h. annehmen, dass die beiden Formen des Succinimids

$$\begin{matrix} CH_2 - CO \\ | \\ CH_2 - CO \end{matrix} > NH \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_2 - CO \\ | \\ CH_2 - COH \end{matrix} > N$$

nebeneinander existiren, so müsste auch das Quecksilbersalz tautomer sein. (Ref. hält diesen Schluss nicht für zwingend.) Die Messungen weisen aber darauf hin, dass das Quecksilber immer an den Stickstoff gebunden ist.

In der schon S. 90 erwähnten Arbeit: Studien über einige Jodverbindungen[1] hat E. C. Sullivan einige Messungen über das elektrische Potential von Jodbenzolchlorid und Chlor, sowie von RbClJCl und JCl veröffentlicht. Das Potential der Oxydationskette Jodbenzolchlorid in Salzsäure wurde gegen eine Calomelelektrode gemessen und mit dem des freien Chlors verglichen. Aus den Messungen ergiebt sich unter Anwendung der van't Hoff'schen Energiegleichung, dass Chlor eine etwas höhere Oxydationskonstante hat als das Jodbenzolchlorid. Es sind die beiden Gleichungen:

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **28**. 523—545.

$$2\ominus + C_6H_5JCl_2 = C_6H_5J + 2\bar{Cl},$$
$$2\ominus + Cl_2 = 2\bar{Cl},$$

deren Konstanten das Maass für die Stärke der beiden Oxydationsmittel ergeben. log k für $C_6H_5JCl_2$ ergab sich zu 55,55, log k für Cl_2 zu 57,756 im Mittel. Die Konzentrationsfunktion des Chlorpotentials stimmt gemäss dem Henry'schen Gesetz mit dem Molekulargewicht Cl_2. Der Vergleich der Oxydationskraft des RbClJCl mit JCl geschah durch Messungen der Elemente

Pt | Salzlösung – Jod in $^1/_2$ norm. HCl – $^1/_{10}$ norm. KCl – HgCl | Hg.

In der folgenden Tabelle steht unter ε die Potentialdifferenz der betreffenden Elektrode, aus den Messungen der Kette unter Berücksichtigung der Potentialdifferenz an der Grenzfläche der Flüssigkeiten berechnet. Unter Titer stehen relative Zahlen über den Verbrauch von Thiosulfat beim Titriren.

Salzlösung	Titer	ε
RbClJCl	50,05	— 1,299
JCl	51,78	— 1,297
RbCl + JCl	51,5	— 1,301
RbClJCl	5,0	— 1,239
JCl	5,2	— 1,24

Die Gleichheit der Werthe für ε bei den verschiedenen Lösungen deutet darauf hin, dass in allen drei Fällen wesentlich dieselben elektrisch thätigen Bestandtheile vorhanden sind. Die Reduktion der Substanzen ist ein einwerthiger Vorgang.

Die im Berichtsjahre erschienene Arbeit von K. Schaum[1]: Ueber Konzentrationsketten mit unangreifbaren Elektroden ist identisch mit der auf S. 141 des Jahrb. **5** referirten. Bei dieser Gelegenheit sei ein Druckfehler korrigirt, der sich in dem Referate eingeschlichen hat. Das Element auf S. 142 Zeile 5 ist

Pt | $HgCl_{fest}$ — $HgCl_{2\,konz.}$ — $HgCl_{2\,verd.}$ — $HgCl_{fest}$ | Hg.

Die interessanten Beobachtungen Hittorfs über das eigenartige elektromotorische Verhalten des Chroms[2] sind von verschiedenen Seiten durch Bildung einer Oxydschicht auf dem Metall und die dem Verhalten des Aluminiums analoge Inaktivirung des Chroms durch diese Schicht zu erklären gesucht worden. Hiergegen wendet sich W. Hittorf in einem Vortrage Ueber das Verhalten des Chroms[3] durch

1) Zeitschr. f. Elektroch. **5**. 316—319.
2) Jahrb. **5**. S. 123.
3) Zeitschr. f. Elektroch. **6**. 6—9.

Vorführung einiger Versuche, die diese Erklärungsweise widerlegen. Von HCl, HBr, HJ, H_2SO_4 und $H_2C_2O_4$ wird Chrom bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, es ist inaktiv, erst bei höherer Temperatur entwickelt sich Wasserstoff unter Bildung der niedrigsten Oxydationsstufe, $CrCl_2$. In letzterem Zustande giebt es in H_2CrO_4 gegen Platin eine E. M. K. von über 1,8 Volt. Erkaltet die Lösung, so bleibt der aktive Zustand bestehen, es entwickelt auch in kalter Säurelösung Wasserstoff. Zur Anode in einer Zelle gemacht, wird es wieder inaktiv, H_2- und $CrCl_2$-Bildung hört auf, dagegen löst es sich zu Chromsäure auf und hat nun gegen Platin eine Spannung von nur 0,3 Volt. Macht man es nun wieder zur Kathode in der Zelle, so entwickelt sich zunächst elektrolytisch Wasserstoff, und diese Entwicklung bleibt, wenngleich schwächer, nach Stromunterbrechung von Bestand, das Chrom ist wieder aktiv. In Jodwasserstoffsäure zur Anode gemacht, löst es sich nicht zu Chromsäure auf, obgleich es inaktiv wird, sondern es schlägt sich an ihm festes Jod nieder. Da Jod kein Wasser zersetzt, kann es auch keine Oxydschicht bilden. Diese beiden Zustände sind Grenzzustände, zwischen denen es beim Wechsel in kürzerer oder längerer Zeit viele mittlere durchläuft. Wird das aktive Chrom an die Luft gebracht, so wird es von selbst inaktiv, doch nicht so stark wie als Anode, sondern es bleibt auf einem der mittleren Zustände. Der inaktive Zustand ist bei gewöhnlicher Temperatur der stabilere. Bedeckt man das Chrom künstlich mit einer Oxydschicht, z. B. durch Erhitzen im Sauerstoffstrom, und benutzt es als Elektrode in einer Kette

$$Cr \mid NaCl - H_2CrO_4 \mid Pt,$$

so giebt es einen lange konstanten Strom, und löst sich gemäss dem Faraday'schen Gesetz auf, so dass $^1/_3$ seines Atomgewichts einem Aequivalent Silber entspricht. Es wirkt hier das zwischen dem Oxyd befindliche Metall und nicht das Oxyd, merkwürdigerweise bildet sich aber nicht die niedrigste Oxydationsstufe, sondern die mittlere: die resultirende Lösung enthält nur $CrCl_3$.

W. Hittorf schliesst hieran eine ausführliche Arbeit Ueber das elektromotorische Verhalten des Chroms,[1] in der er im Wesentlichen die eben beschriebenen Versuche ausführlicher wiedergiebt, nebst einigen weiteren Beobachtungen. Als Kathode in Lösungen neutraler Salze wird Chrom ebenfalls aktiv, ohne sich aber zu lösen. In Salzsäure wird es durch um so schwächern Strom aktiv, je konzentrirter die Säure und je höher die Temperatur ist, während es

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **30**. 481—507.

als Anode um so grösserer Stromstärken bedarf, um wieder inaktiv zu werden, je höher die Konzentration und die Temperatur. Berührung mit Oxydationsmitteln genügt, um aktives Chrom inaktiv zu machen; Jod wirkt hier aber nicht so stark wie Chlor, Brom, konzentrirte Salpetersäure, Chromsäure oder Chlorsäure. Bromwasser machte ein Stück Chrom, das ein Potential von 1,416 Volt ergeben hatte, in einer Minute völlig inaktiv. In rauchender Salpetersäure sank die elektromotorische Kraft von 1,68 Volt in 3 Tagen auf 0,230, in verdünnter von 1,15 Dichte nach 4 Stunden auf 0,468, um dann konstant zu bleiben. Ebenso verhält sich Chrom in Chromsäure. In Jod sinkt die E. M. K. nur bis 0,96 Volt. Interessant ist, dass sich das Chrom in Stickstoffwasserstoffsäure ebenso verhält, wie in den anderen Säuren, inaktiv wird und zu Chromsäure sich auflöst. In Ameisensäure entwickelt das durch Strom aktiv gewordene Chrom Wasserstoff, in noch schwächeren Säuren, wie Citronensäure und Phosphorsäure, nicht. Zur Kathode gemacht, ergiebt es Chromoverbindungen. Verfasser theilt zum Schluss mit, dass schon von Berzelius und Wöhler ähnliche Beobachtungen an Chrom gemacht worden sind.

Ketten mit organischen Lösungsmitteln. — Zwei dieses Thema behandelnde Arbeiten sind im Berichtsjahre erschienen. In der einen: Potentialdifferenzen zwischen Metallen und ihren Salzlösungen in verschiedenen Lösungsmitteln veröffentlicht L. Kahlenberg[1] eine grosse Anzahl von Versuchen, Messungen von elektromotorischen Kräften nach der Poggendorff'schen Methode, in denen er die zu untersuchende Halbzelle Metall | Lösung gegen eine Elektrode von bekannter Potentialdifferenz schaltete. Letztere war entweder die Quecksilbernormal-, die Quecksilberdecinormal-Elektrode oder irgend eine von ihm vorher untersuchte Halbzelle. Obgleich die Anordnung 0,001 Volt noch zu messen gestattete, sind alle Werthe um einige Hundertstel Volt unsicher, da die elektromotorische Kraft an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten nicht gemessen werden konnte und auch zu ihrer Berechnung die nöthigen Daten fehlten. Die Quecksilbernormalelektrode

$$Hg \mid HgCl - KCl \text{ norm.}$$

wurde zu —0,56 Volt angenommen, die Decinormalelektrode

$$Hg \mid HgCl - KCl \ ^1/_{10} \text{ normal}$$

zu —0,613 gefunden. Die Differenz 0,053 stimmt ungefähr mit der

1) Journ. of physic. Chemistry 3. 379—403.

theoretisch geforderten, 0,058, wenn man die schwächere Dissociation des normalen KCl gegenüber dem $^1/_{10}$ normalen KCl berücksichtigt. Die Verbindung zwischen den beiden Halbzellen geschah durch überhängende Filtrirpapierstreifen, um Vermischung der Flüssigkeiten zu verhindern. Verfasser zog diese Art der leitenden Verbindung dem Gebrauch der bekannten ∩-förmigen Heber vor, um mit kleineren Flüssigkeitsmengen für mehrere Messungen auskommen zu können. Die Salzlösungen der verschiedenen Metalle wurden dadurch hergestellt, dass aus Silbernitratlösungen durch das betreffende Metall das Silber ausgefällt wurde, was oft lange Zeit beanspruchte. In Pyridin wurde Silber durch Magnesium, Zink, Cadmium, Thallium, Blei und Kupfer ausgefällt. Quecksilber fällte es nur theilweise aus, während Eisen, Nickel, Kobalt, Aluminium (und natürlich auch Gold und Platin) es nicht ausfällten. In Anilin wurde Silber durch Zinn, Antimon und Wismuth nicht gefällt. Es scheint also, als wenn sich die Spannungsreihe in den verschiedenen Lösungen verschiebt. Alle Messungen beziehen sich auf Zimmertemperatur, ca. 20°.

Die folgende Tabelle enthält einige der 89 Messungen. Die erste Reihe giebt die untersuchten Halbzellen wieder, die andere die Potentialdifferenzen, die aus den Messungen der ganzen Zellen nach Abzug der benutzten Vergleichshalbzelle gewonnen sind. Da verschiedene Vergleichshalbzellen benutzt wurden, ist in dieser Tabelle das Mittel aus den beobachteten Werthen der Tabelle des Verfassers genommen worden. In Reihe 1 sind nur die Lösungsmittel angegeben; wo nichts anderes gesagt ist, beziehen sich die Werthe auf $^1/_{10}$ normale Lösungen der betreffenden Metallnitrate:

Ag | Wasser	—1,005 Volt
Ag | Methylalkohol	—1,108 „
Ag | Aethylalkohol	—1,112 „
Ag | Allylalkohol	—0,97 „
Ag | Benzylalkohol	—1,05 „
Ag | Glykol	—1,009 „
Ag | Glycerin	—0,97 „
Ag | Pyridin	—0,573 „
Mg | Pyridin	+0,39 „
Mg | Anilin	+0,405 „
Zn | Pyridin	+0,5 „
Zn | Anilin	+0,174 „
Cd | Pyridin	+0,200 „
Tl | Pyridin	+0,126 „
Pb | Pyridin	—0,34 „

Cu | Pyridin . . . . —0,237 Volt
Sb | $SbCl_3$ in Methylalkohol, 14,5 % . . —0,504 „
Bi | $BiCl_3$ in Methylalkohol, 9 % . . . . —0,518 „

Es würde zu weit führen, alle gemessenen Ketten anzuführen. Verfasser hat keinen Versuch angestellt, durch Kombination mehrerer Werthe und unter der Annahme, dass die Ag | Wasser-Elektrode 1,01 Volt ist, wie sie z. B. von Ostwald angegeben ist, die elektromotorischen Kräfte an den Berührungsstellen zu bestimmen und dadurch obige Werthe zu korrigiren. Auch würde man durch solches Verfahren Beziehungen zwischen den Wanderungsgeschwindigkeiten in den verschiedenen Lösungsmitteln finden können, wenn der Dissociationsgrad durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt ist. Die Betrachtungen, die Verfasser über die einzelnen Messungen anstellt, sind nicht im Auszug wiederzugeben.

Zum Schluss stellt der Verfasser Betrachtungen über die Beziehung dieser Messungen zur osmotischen Theorie an. Um die Lösungstension in der Nernst'schen Formel zu berechnen, ist Kenntniss des Dissociationsgrades nöthig, die wir aber aus Mangel an Leitfähigkeitsmessungen nur in wenigen Fällen haben. Silbernitrat in Acetonitril ist von Dutoit und Friderich bestimmt worden. Benutzt man ihre Werthe, so berechnet sich die Lösungstension des Silbers in Acetonitril zu $1{,}04 \times 10^{-15}$ Atmosphären. Für Wasser ergiebt die gleiche Rechnung $4{,}8 \times 10^{-18}$, für Pyridin $3{,}4 \times 10^{-10}$. Die Lösungstension nimmt also zu in der Reihe Wasser, Acetonitril, Pyridin, während die Leitfähigkeit zunimmt in der Reihe Pyridin, Wasser, Acetonitril. Die Potentialdifferenz zwischen Zink und Zinkchlorid variirt von +0,522 in Wasser zu —0,066 in Chinolin, die Lösungstension muss also in Wasser sehr viel erheblicher sein. Silber dagegen variirt von —1,018 in Wasser zu —0,617 in Chinolin, hier ist also die Lösungstension in Chinolin grösser.

Um zu sehen, wie die elektromotorische Kraft der Zelle

$$Ag \mid {}^1/_{10}\, AgNO_3 \text{ in Pyridin, } {}^1/_{10}\, AgNO_3 \text{ in Wasser} \mid Ag$$

sich ändert, wenn statt des reinen Pyridins Pyridinwassergemische benutzt werden, wurden die in folgender Tabelle enthaltenen Messungen

C_{H_2O}	E. M. K.	C_{H_2O}	E. M. K.
0	0,422	32	0,148
$^1/_8$	0,376	64	0,055
1	0,339	127	0,022
3	0,300	255	0,013
7	0,259	511	0,011
15	0,210		

gemacht. Die Konzentrationen der ersten Kolumne sind angegeben in Volumtheilen Wasser auf einen Volumtheil Pyridin. Die Wasserelektrode war immer positiv. Die Potentialdifferenz nimmt also langsamer ab als der Wasserzusatz zunimmt.

Verfasser stellt nun folgende Betrachtungen an. Wenn in der Kette

$$Ag \mid AgNO_3 \text{ in Pyridin} \mid AgNO_3 \text{ in Wasser} \mid Ag$$

die Konzentration der Ag-Ionen in Pyridin nach der Formel

$$E = RT \log \frac{C_1}{C_2}$$

berechnet wird unter der Annahme, dass die Lösungstension in beiden dieselbe ist, so findet man, dass die Ag-Ionenkonzentration in Pyridin ungeheuer klein sein muss, das Silber also als komplexes Ion zugegen sein müsste. Das wird dadurch scheinbar bestätigt, dass Eisenchlorid in einer Pyridin-Silbernitratlösung keinen Niederschlag ergiebt, es müsste denn sein, dass Silber- und Chlorionen in Pyridin nebeneinander bestehen können, d. h. in einem Lösungsmittel, das erheblich kleinere Dielektrizitätskonstante als Wasser hat. Das Molekulargewicht in Pyridin ist normal, und die Verbindungen des Silbernitrats mit Pyridin könnten $AgNO_3 + 2C_5H_5N$ oder $AgNO_3 + 3C_5H_5N$ sein, so dass das Pyridin hier als Krystallpyridin auftritt, analog z. B. dem Wasser in $(CuNO_3)_2 + 3H_2O$. Hierin wird aber Kupfer nicht als im komplexen Ion befindlich angenommen, folglich kann man auch nicht das Silber in der Pyridinlösung als Komplex annehmen. Es bleibt also nichts übrig, als dass durch den Pyridinzusatz die Lösungstension des Silbers verändert wird, und Verfasser weist darauf hin, dass man dann auch annehmen müsste, dass durch Zusatz anderer indifferenter Stoffe, wie Gase, Salze etc., die Lösungstension verändert werden müsste; das ist aber nie beobachtet worden. Verfasser leugnet, dass die Theorie der elektrolytischen Lösungstension überhaupt berechtigt ist, weiss aber nichts Besseres an ihre Stelle zu setzen. Referent meint, dass dieser Schluss wohl etwas eilig ist. Wir sind über die Konstitution der Salzlösungen in anderen Lösungsmitteln als Wasser noch so im tiefsten Dunkel, dass es angebrachter ist, Messungen von Leitfähigkeiten, Gefrierpunktserniedrigungen und Siedepunktserhöhungen mit den hieraus abzuleitenden Gesetzen abzuwarten, als eine Hypothese, die rechnerisch so viel Vortheile für das Studium der rein wässerigen Lösungen gebracht hat, zu streichen.

Die zweite hierher gehörige Arbeit handelt Ueber die elektromotorische Kraft von einigen Konzentrationsketten und

Kupferzinkelementen in organischen Lösungsmitteln und ist von R. Salvadori[1] veröffentlicht. Verfasser giebt zwei Tabellen, eine enthaltend die Potentialdifferenz Cu-Zn in Salzsäure und Trichloressigsäure, die gelöst sind in Wasser, Methylalkohol, Aethylalkohol und Aceton bei je zwei verschiedenen Konzentrationen; die andere enthält die elektromotorischen Kräfte von Konzentrationsketten Zn | KCl_{c_2} | KCl_{c_1} | Zn, während das Chlorkalium in Aethyl-, Methylalkohol oder Wasser gelöst ist. Da Verfasser keine Betrachtungen über den Befund anstellt (es soll eine ausführliche Veröffentlichung folgen) und die Zahlen, besonders der letzten Tabelle, zu lückenhaft sind, um solche anzustellen, sei das ausführliche Referat bis zum Erscheinen der angekündigten Arbeit verschoben.

Amalgame. — Elektromotorische Kraft zwischen Amalgamen von H. P. Cady.[2] Die bekannte Formel

$$(1) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad \pi = 0{,}0002 \frac{T}{\nu} \log^{10} \frac{c_1}{c_2},$$

worin π die elektromotorische Kraft einer aus Amalgamen von den Konzentrationen c_1 und c_2 gebildeten Kette und ν die Werthigkeit des in Quecksilber gelösten Metalles, T die absolute Temperatur bedeuten, wurde von G. Meyer zur Bestimmung des Molekulargewichtes der Metalle im Quecksilber benutzt. Die Formel sagt aber zugleich aus, dass die elektromotorische Kraft unabhängig von der Konzentration des im Elektrolyten gelösten Amalgammetallsalzes und vom Lösungsmittel ist. Verfasser bestätigte diese Forderung der Theorie durch Messungen des Potentials von Zinkamalgam gegen Zinkchlorid in Wasser, Alkohol und Pyridin von verschiedenen Konzentrationen, sowie von Calciumamalgam in Calciumjodid-Pyridinlösung und Calciumchlorid-Alkohollösung: Lösungsmittel und Konzentration der Lösung hatten keinen Einfluss. Bei den Zinkketten waren die gefundenen Werthe ca. 6% kleiner, bei den Calciumketten mehr als doppelt so gross als die berechneten. Meyers Messungen der Molekulargewichte mit Hilfe dieser Ketten stimmen mit den von Ramsay nach der Dampfdruckmethode gefundenen in den Fällen Zink, Blei, Zinn, Kupfer, Cadmium, dagegen nicht bei Natriumamalgam. Zur Aufklärung dieser Abweichung untersuchte Verfasser nun folgende Ketten:

Hg—Na(c_1) | NaJ in Pyridin | Hg—Na(c_2),
Hg—K(c_1) | KJ in Pyridin | Hg—K(c_2),

1) Gazetta chim. **29**. 498—500.
2) Journ. of physic. Chemistry **2**. 551—564. (1898.)

Hg — Li(c_1) | LiCl in Pyridin | Hg — Li(c_2),
Hg — Ba(c_1) | BaJ_2 in Pyridin | Hg — Ba(c_2),
Hg — Ca(c_1) | CaJ_2 in Pyridin | Hg — Ca(c_2),
Hg — Ca(c_1) | $CaCl_2$ in Alkohol | Hg — Ca(c_2),
Hg — Zn(c_1) | $ZnCl_2$ in Wasser | Hg — Zn(c_2),
Hg — Zn(c_1) | $ZnCl_2$ in Alkohol | Hg — Zn(c_2),
Hg — Zn(c_1) | $ZnCl_2NaJ$ in Pyridin | Hg — Zn(c_2).

Folgende Tabelle enthält die gefundenen, aus obiger Gleichung und den elektromotorischen Kräften dieser Ketten berechneten Molekulargewichte im Vergleich mit **Ramsays** Werthen:

Metall	Molekulargewicht Ramsay	Molekulargewicht Cady	Atomgewicht
Na	22,6 — 15,1	16,3 — 11,3	23
K	30,2 — 29,0	28,0 — 24,3	39,1
Li	7,1	5,36 — 5,0	7
Ca	19,1	19,7 — 18,7	40
Ba	75,7	79,8 — 78,6	137
Zn	70,1 — 65,4	69,0 — 67,3	65,4

Bei Na sind die höheren Werthe des Molekulargewichts aus Ketten mit kleineren Amalgamkonzentrationen gefunden.

Wo liegt nun der Grund dieser Unregelmässigkeiten? Verfasser hat, um zu zeigen, dass die Werthigkeit des Metalles in der Lösung keinen Einfluss hat, Ketten mit Zinnchlorid (Zinn zweiwerthig) und Kaliumstannat (Zinn vierwerthig) verglichen und gefunden, dass die elektromotorischen Kräfte gleich sind. Dies beweist aber nach Meinung des Referenten nur, dass die Konzentration der Zinnionen ohne Einfluss ist, denn im Kaliumstannat treten nur überaus wenig Zinnionen auf, da das Zinn sich dort im komplexen Anion befindet. Verfasser schliesst daraus, dass Gleichung 1 hier nicht anzuwenden ist. Ist h die Zahl Grammmoleküle Quecksilber, in denen 1 Mol. Metall gelöst ist und $h_1 > h_2$, so erhalten wir

$$\pi\nu\varepsilon = \int_{h_2}^{h_1} hv \frac{\partial p}{\partial h} dh$$

und für $pv = RT$

$$\pi\nu\varepsilon = RT \int_{h_2}^{h_1} \frac{h}{p} \frac{\partial p}{\partial h} dh,$$

woraus sich mit Hilfe der **van't Hoff'schen** Gleichung $\frac{1}{h} = \log \frac{p}{p_1} = \frac{n}{N}$ ergeben würde

$$\pi\nu\varepsilon = RT \int_{h_2}^{h_1} \frac{dh}{h}.$$

Da diese Gleichung aber mit den Erfahrungen nicht stimmt, so ist statt der van't Hoff'schen Gleichung zu setzen

$$a\frac{1}{h} = \log\frac{p}{p_a} = a\frac{n}{N},$$

worin a eine Funktion von n ist, und

$$(2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \pi\nu\varepsilon = aRT\int_{h_2}^{h_1}\frac{dh}{h}.$$

Ist $a > 1$, so ist die nach Formel 1 berechnete elektromotorische Kraft kleiner als die nach dieser berechnete, was bei den oben erwähnten Messungen der Fall war. Ist $P'V$ die Gesammtarbeit, die nöthig ist, um mit Hilfe einer semipermeablen Wand die Menge Quecksilber, in der ein Mol. Metall gelöst ist, aus dem Amalgam zu entfernen, und P der osmotische Druck, so haben wir

$$aPV = P'V$$

oder $P'V = PV + RTf(n) = RT\frac{N}{n}\log\frac{p}{p_1}.$

$RTf(n)$ ist ein Maass des störenden Einflusses, der in diesem Falle wahrscheinlich Verschiedenheiten der Affinität zwischen Metall und Quecksilber in den verschiedenen Amalgamen zuzuschreiben ist, d. h. in der Helmholtz'schen Formel

$$\pi = q + T\frac{d\pi}{dT},$$

kann für diesen Fall q nicht mehr vernachlässigt werden wie in den Konzentrationsketten, sondern wir erhalten

$$\pi_{(1)} = \pi_{(2)} - q,$$

worin $\pi_{(1)}$ die nach Formel 1 berechnete, $\pi_{(2)}$ die gefundene elektromotorische Kraft ist. Um dies zu prüfen, maass Verfasser die Verdünnungswärme von Na-Amalgam. 621,6 g Amalgam (20,2 Mol. Hg : 1 Mol. Na) wurden mit 2038,0 g Hg verdünnt, so dass das schliessliche Amalgam 86,7 Mol. Hg auf 1 Mol. Na enthielt, und die Verdünnungswärme gemessen.

$$\pi_{(1)} = 0{,}0002\frac{T}{n}\log\frac{c_1}{c_2} = 0{,}0371 \text{ Volt},$$

q . . . . 0,0372 „

$\pi_{(1)} + q$ . . . . $= 0{,}0743$ Volt,

$\pi_{(2)}$ beobachtet . . . 0,0753 „

Die Uebereinstimmung ist in Anbetracht der Schwierigkeit der kalorimetrischen Verdünnungswärmemessung gut. Bei weiteren Messungen, die bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurden, zeigte sich Unabhängigkeit der Verdünnungswärme von der

Temperatur zwischen 4 und 22°, da überall der Unterschied zwischen $\pi_{(1)}$ und $\pi_{(2)}$ gleich war. Nur unter dieser Bedingung ist auch die Gleichung

$$\pi = q + 0{,}0002 \frac{T}{\nu} \log \frac{c_1}{c_2}$$

anwendbar.

Ein Versehen, das sich in dieser Arbeit findet, wird von W. D. Bacroft[1] berichtigt. Dasselbe betrifft einen für die Arbeit unwesentlichen, deshalb im vorigen Referate nicht erwähnten Passus.

Primärelemente.

Mit dem Namen Umwandlungselemente sechster Art bezeichnet E. Cohen[2] Elemente des Schema

Metall M als Elektrode in der Modifikation α (stabile Modifikation).	Verdünnte Lösung eines Salzes des Metalles M.	Metall M als Elektrode in der Modifikation β (metastabile Modifikation).

Dieses Element, bisher nicht verwirklicht, gewinnt an Interesse durch die an alten Orgelpfeifen gemachte Entdeckung Erdmanns (im Jahre 1851), dass das Zinn in zwei Modifikationen existirt, einer grauen und einer weissen. E. Cohen und C. van Eik haben in einer Arbeit: Physikalisch-chemische Studien am Zinn[3] gefunden, dass die sogenannte „Desaggregation" des Zinns eine reversible Umwandlungserscheinung ist, dass die Umwandlungstemperatur bei + 20° liegt, dass also das graue Zinn unterhalb dieser Temperatur die stabile Form ist, oberhalb derselben das allgemein bekannte weisse Zinn. Sie fanden, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit weisses Zinn ⟶ graues bei — 48° ein Maximum hat.

Aus diesen beiden Modifikationen lässt sich ein Element

Elektrode aus grauem Zinn | Verdünnte Zinnsalzlösung | Elektrode aus weissem Zinn

aufbauen, dessen elektromotorische Kraft durch die Formel

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{P_w}{P_g}$$

berechnet wird (P_w die Lösungstension des weissen, P_g die des grauen Zinns) und bei der Umwandlungstemperatur, wo $P_w = P_g$ wird, gleich 0 ist.

Temperatur	Verhältniss $\frac{P_w}{P_g}$
5°	1,067
10	1,043
15	1,017
20	1,000

1) Journ. of physic. Chemistry **3**. 107.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. **30**. 623—627.

3) ib. **30**. 601—622.

Unterhalb 20° muss aus Zinnlösungen das graue Zinn gefällt werden, wenn man einen weissen Zinnstab in die Lösung taucht, analog der Ausfällung des Kupfers durch Zink. Zum Schluss leitet Verfasser einige Beziehungen zwischen der Verschiebung, die die Umwandlungstemperatur der Umwandlung graues ⟶ weisses Zinn durch äusseren Druck erleidet und einigen elektrischen Grössen des Umwandlungselementes ab, die aber nicht experimentell geprüft werden konnten.

Zur Kenntniss des inneren Widerstandes der Normalelemente von E. Cohen[1]. Bekanntlich ist der Widerstand der Normalelemente, die Krystalle enthalten, wie das Zink- und Cadmiumnormalelement, sehr unregelmässig abhängig von der Temperatur und von der Vergangenheit des Elementes. Der Widerstand nimmt bei höherer Temperatur sehr viel mehr ab, als dem Temperaturkoeffizienten der Lösung entspricht, und verändert sich nach jeder Erwärmung und Erschütterung. Verfasser hat systematische Untersuchungen darüber angestellt und gefunden, dass nur die veränderlichen Zwischenräume zwischen den Krystallen Grund dieser Unregelmässigkeiten sind. Die Veränderung tritt in erster Linie sehr zu Tage bei Temperaturerhöhung, wo sich die Krystalle zum Theil lösen und in Folge dessen dem Stromdurchgang mehr Platz gestatten. Nach der Abkühlung krystallisiren sie wieder aus, und natürlich meistentheils in anderer Lage wie vorher, so dass der Widerstand ein anderer wird. Referent glaubt nicht, dass irgend jemand einen anderen Hauptgrund der Widerstandsänderungen je gemuthmaasst hätte. Dass andere Nebenumstände den Widerstand mit beeinflussen werden, wie z. B. Gase, die zwischen den Krystallen hängen bleiben, und ungleiche Vertheilung des unlöslichen Merkurosulfats auf der Elektrode, ist selbstverständlich; Verfasser hat sich auf den indirekten Beweis beschränkt, dass nämlich Elemente ohne Krystalle mit gesättigten Lösungen bei verschiedenen Temperaturen einen der Leitfähigkeit der Lösung umgekehrt proportionalen Widerstand haben, wenn das Merkurosalz in nur ganz dünner gleichmässiger Schicht auf der Elektrode liegt.

Das Cadmiumnormalelement von J. Hendersen.[2] Verfasser untersucht, ob die Verunreinigung des verwendeten Cadmiumsulfats durch Schwefelsäure (das käufliche Cadmiumsulfat enthält meistentheils solche) von Einfluss auf die elektromotorische Kraft ist,

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 28. 723—736.

2) Phil. Mag. 48. 152—156.

und findet, dass der Einfluss durchaus zu vernachlässigen ist. Doch haben die sauren Elemente einen etwa zwei- bis dreimal so grossen Temperaturkoeffizienten. Messungen über die Temperaturträgheit der Elemente ergeben, dass es vortheilhafter ist, feuchte Krystalle statt der gesättigten Lösung zu benutzen. Dieser Vorschlag ist schon oft gemacht worden und wird auch wohl überall dann befolgt werden, wenn man vom Widerstand des Elementes unabhängig ist und mit sehr wechselnden Temperaturen zu rechnen hat.

Victor Hoeper hat zwecks Prüfung des unseren Lesern bekannten Borchers'schen Kohlenoxydelementes die elektromotorische Wirkung des Kohlenoxydes[1] untersucht. Die umfangreiche Arbeit zerfällt in zwei Theile, das Kohlenoxydpotential und Versuche über das Borchers'sche Element. Der erste Theil wird in die Unterkapitel eingetheilt: 1. Beschreibung des Apparates und der Methode der Messung; 2. Das Einzelpotential des Kohlenoxydes; 3. Einfluss einer Beimengung von Luft oder Sauerstoff; 4. Verdünnungspotentiale und Mischpotentiale; 5. Messung der Kette Pt_{CO} | 1,0 HCl | Pt_O; 6. Messung der Kette Pt_{CO} | 1,0 HCl — HgCl | Hg | HgCl — 1,0 HCl | Pt_O; 7. Ersatz der Platinelektrode durch Kohle; 8. Einfluss einer Beimengung von Kohlendioxyd; 9. Stellung des Kohlenoxydpotentials; 10. Chemische Verdünnungspotentiale. Verfasser kommt zu dem Resultat, dass das Kohlenoxyd, wenn es eine Platinelektrode bespült, elektromotorisch wirksam ist. Im zweiten Theil prüft Verfasser die von Borchers angegebene Reaktion, dass zunächst das Kupferchlorid in der Berührung mit Kohlenoxyd Cu_2COCl_2 bildet, welches mit Wasser nach der Gleichung

$$Cu_2COCl_2 + H_2O = Cu_2 + 2HCl + CO_2$$

reagirt. An der Sauerstoffelektrode wirkt der Sauerstoff nach der Formel

$$Cu_2Cl_2 + 2HCl + O = 2CuCl_2 + H_2O$$

und das Kupferchlorid wird durch das nach der vorigen Gleichung auftretende Kupfer wieder zu Chlorür reduzirt, so dass die Gesammtwirkung durch die Gleichung

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

dargestellt wird. Das Borchers'sche Element

$$Cu_{CO} \mid Cu_2Cl_2 \mid C_O,$$

giebt einen dauernden Strom. Die Kombination hat dieselbe elektromotorische Kraft 0,45 Volt, wie das Element

$$Cu \mid Cu_2Cl_2 \mid C.$$

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 20. 419—451.

Verfasser meint, dass die Spannung dadurch zu Stande kommt, dass der elektrolytische Lösungsdruck des Kupfers an der Kohle kleiner ist als beim kompakten Kupfer, so dass hier Kupfer aufgelöst, dort niedergeschlagen wird. Wird die Kohle von Sauerstoff bespült, so verhindert derselbe das Ausfallen des Kupfers. In Wirklichkeit wird auch bei den Versuchen mit dem Element

$$Cu \mid Cu_2Cl_2 \mid C$$

die Kohle mit Sauerstoff gesättigt gewesen sein.

Zu diesen Vorgängen müsste sich nun bei der Borchers-schen Kette noch ein solcher gesellen, der es verhindert, dass die Anode während des Arbeitens der Kette an Gewicht abnimmt, wie dies nach den Versuchen von Borchers der Fall ist. Borchers stellte für diesen Vorgang die Gleichung 2 des untenstehenden Schemas auf.

Der Gesammtverlauf wird durch folgende Gleichungen dargestellt:

$$\begin{array}{ll} 1. & Cu_2Cl_2 + CO = Cu_2Cl_2CO \\ 2. & Cu_2Cl_2CO + H_2O = Cu_2 + 2HCl + CO_2 \\ 3. & \underline{Cu_2 + 2HCl + O = Cu_2Cl_2 + H_2O} \\ & CO + O = CO_2 \end{array}$$

so dass er auf die beabsichtigte Reaktion hinausläuft. Da das Element aber nicht die dieser Reaktion zukommende E. M. K. hat, so muss „irgend einer der betheiligten Vorgänge als irreversibel betrachtet werden. Es liegt nahe, gerade die Gleichung 1 als einen solchen zu betrachten“.

Vergleich thermoelektrischer und galvanischer Wirkung von C. J. Reed.[1] Bei den meisten Strom erzeugenden Anordnungen ist die chemische Wirkung von der thermoelektrischen nicht ganz zu trennen, was zu Meinungsverschiedenheiten über die Definitionen der galvanoelektrischen und der thermoelektrischen Stromerzeugung Anlass gegeben hat. Verfasser kommt nach einleitenden Erklärungen über die Theorien des Peltier- und des Thomson-effekts und über die Gesetze der galvanischen Stromerzeugung (wobei er falscherweise als Bedingung für die Stromerzeugung aufstellt, dass die erzeugende Reaktion exotherm sein muss) zu folgender zweifellos richtigen, aber nicht neuen Definition: Würde weder Wärme erzeugt noch aufgenommen, und fänden auch keine Temperaturveränderungen statt, so würde das Element nur galvanoelektrisch arbeiten; findet keine chemische Veränderung statt, sondern arbeitet ein Element nur auf Kosten zugeführter Wärme, so ist es rein thermo-

1) Journ. Frankl. Inst. **146**. 424—448.

elektrisch. Meistens treten beide Faktoren gemeinsam auf, es kann z. B. auf Kosten der zugeführten Wärme Strom erzeugt und zugleich der Wirkung der chemischen Energie entgegengearbeitet, d. h. chemische Energie aufgespeichert werden. Allemal ist die definitive Wirkung gleich der Summe (oder Differenz) beider. Es kann aber nie ein Strom zu Stande kommen, ohne dass er durch Thermoelektrizität beeinflusst wird, weil in jedem Stromkreis an den Berührungsstellen verschiedener Leiter Thermokräfte auftreten müssen.

Das Beispiel eines Elementes, in welchem durch thermoelektrische Kräfte, wenn der Strom geschlossen wird, chemische Veränderungen vor sich gehen, ohne jedoch die chemische Energie des Systems zu verändern, besteht aus zwei Eisenelektroden, die in geschmolzenes Alkalihydrat getaucht sind und auf 500, resp. 700° erwärmt werden. An der einen Elektrode wird Eisen aufgelöst, an der andern niedergeschlagen.

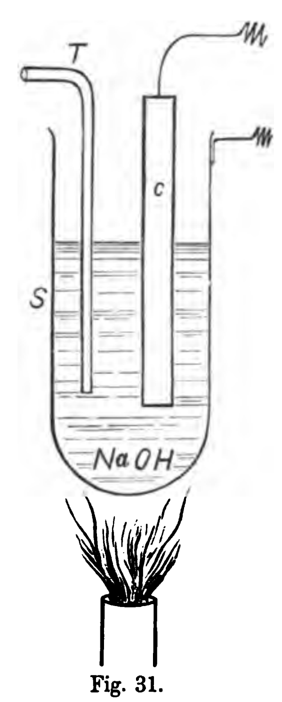


Fig. 31.

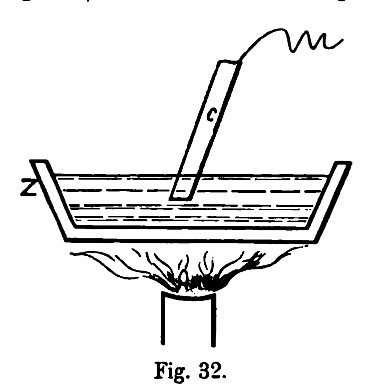


Fig. 32.

Eine Zelle, die thermoelektrisch arbeitet und Energie aufspeichert, zeigt beistehende Fig. 31. In dem mit geschmolzenem Natronhydrat gefüllten Silberbecher *S* (etwa 700° warm) wird durch die Silberröhre *T* scharf Luft eingeblasen. Es tritt dann zwischen die Silberschaale und der Kohlenelektrode *C* eine elektromotorische Kraft auf, die bei Stromschluss dahin wirkt, dass metallisches Natrium sich auf der Silberschaale abscheidet. Die Reaktion verläuft nach der Formel:

$$C + 3NaOH = Na_2CO_3 + Na + 3H.$$

Die Bildungswärme von $NaOH$ ist 306000, die von Na_2CO_3 271000 Kalorien, so dass die äussere Erwärmung noch 35000 Kalorien für die Aufspeicherung chemischer Energie hergeben muss.

Ein weiterer Versuch ist folgender: *Z* ist ein Zinkgefäss mit einer starken Zinkchloridlösung. Verbindet man den Kupferstreifen *C* mit *Z* (Fig. 32) durch einen Draht und erwärmt, so schlägt sich auf dem Kupfer Zink nieder und löst sich von der Schaale auf. Das Element giebt mehrere Zehntel Volt. Erklärungsversuche dieser sonderbaren „thermoelektrischen“ Elemente macht der Verfasser nicht.

In der sich an diesen Vortrag anschliessenden Diskussion bemerkt A. E. Kennedy, dass das niedergeschlagene Zink eventuell mit dem Kupfer eine Legirung bilde, und die Bildungswärme derselben die Potentialdifferenz zwischen Kupfer- und Zinkelektrode verursache.

S. W. Richards tritt der Meinung Reeds entgegen, dass die Jacques-Zellen, sowie auch die oben beschriebene Silberkohlezelle thermoelektrisch arbeiten, da doch überall die Temperaturen nahe gleich sind. Da bekanntlich bei grosser Wärme Kohle verschiedene schwer reduzirbare Metalle reduzirt, und zwar die Reduktionsfähigkeit durch Kohle mit der Temperatur zunimmt, so ist wahrscheinlich auch in obigem Silbernatrium-Kohleelement der Vorgang der erhöhten Reduktionswirkung der Kohle zuzuschreiben. Gegen die Ausführungen Richards wendet sich Reed, ohne jedoch selbst eine Erklärung zu versuchen.

Zwei Arbeiten über die Stromerzeugung durch Magnetismus hat R. Blondlot veröffentlicht. In der ersten, Erzeugung elektromotorischer Kräfte durch Verschiebung von Flüssigkeitsmassen mit verschiedenem Leitungsvermögen im magnetischen Felde[1], beschreibt er folgenden Versuch:

Ein 18 cm langer. 12 cm breiter und 23 cm hoher parallelepipedischer Glastrog wird 3 cm hoch mit einer konzentrirten Zinksulfatlösung beschickt, über die eine sehr verdünnte Lösung desselben Salzes geschichtet wird. An den Seiten befinden sich mit einer Membran geschlossene Glasröhren mit Zinkelektroden, die aussen nach abwärts gebogen sind und in zwei weitere Gefässe mit Zinksulfat tauchen. An den Elektroden entsteht eine Potentialdifferenz, wenn ein magnetisches Feld an den Seiten des Troges erregt wird und die Flüssigkeiten durcheinandergerührt werden. Die sich daran schliessenden theoretischen Beobachtungen müssen im Original nachgelesen werden.

Die andere Arbeit von R. Blondlot behandelt die Erzeugung elektromotorischer Kraft in einer Flamme durch Magnetismus.[2] Steckt man zwei Platindrähte in die Seiten einer Schmetter-

1) Compt. rend. **128**. 901—904.

2) ib. **128**. 1497—98.

lingsgasflamme an symmetrisch zu einander liegenden Stellen, so zeigt ein mit ihnen verbundenes Kapillarelektrometer nur geringe Oszillationen in Folge der unvermeidlichen Temperaturschwankungen; setzt man die Flamme jedoch einem starken magnetischen Felde aus, so dass die Kraftlinien die Flamme senkrecht schneiden, so schlägt das Elektrometer nach einer bestimmten Seite aus, dreht man das magnetische Feld um, so schlägt es nach der andern Seite aus. Der Sinn der elektromotorischen Kraft ergiebt sich aus folgender Regel: Eine auf ihrer rechten Seite längs der Flamme liegende Person, die den Südpol des Elektromagneten anschaut, hat am Kopfende den positiven Pol, am Fussende den negativen. In den Flammengasen, die mit einer bestimmten Geschwindigkeit senkrecht zu den Kraftlinien aufsteigen, muss nach den Gesetzen der elektromagnetischen Induktion, da die Flamme leitend ist, eine elektromotorische Kraft senkrecht zur Bewegungs- und magnetischen Feldrichtung auftreten. Die Flamme repräsentirt hier zugleich einen thermischen Motor und einen magnetelektrischen Generator; die Induktion, deren Sitz sie ist, ist das umgekehrte Phänomen zu der elektromagnetischen Wirkung, welche die Ablenkung des elektrischen Lichtbogens verursacht.

Akkumulator.

Die Frage nach der Natur der Reaktionen im Bleiakkumulator und dem Grund der scheinbaren Irreversibilität, d. h. des Unterschiedes zwischen der zur Ladung nöthigen und bei der Entladung zu gewinnenden Energie ist in wissenschaftlicher Beziehung eine der interessantesten und für die Technik eine der wichtigsten Probleme der Elektrochemie. Dieses Problem wurde im Vorjahre durch F. Dolezalek[1] eingehend behandelt, die Reversibilität des Akkumulators bewiesen, die scheinbare Irreversibilität auf Konzentrationsverschiedenheiten in den Theilen des Akkumulators zurückgeführt und die Frage nach den Vorgängen im Akkumulator im grossen Ganzen zu Gunsten der Liebenow'schen[2] Auffassung entschieden. Immerhin sind noch weitere Fragen offen, auch scheint der Beweis von Dolezalek noch nicht überall als zwingend anerkannt zu werden.

F. Dolezalek bringt zu seiner vorjährigen Arbeit eine Fortsetzung: Beiträge zur Theorie des Bleiakkumulators[3]; der erste Theil derselben behandelt die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Säurekonzentration in verdünnter

1) Jahrb. 5. 150.
2) ib. 4. 189.
3) Zeitschr. f. Elektroch. 5. 533—539.

Lösung. Betrachtet man Akkumulatoren mit verdünnter Schwefelsäure, von etwa zweifach normaler Säure abwärts, so erfährt die Jahrb. 5. S. 152 mitgetheilte, für alle Konzentrationen giltige Gleichung:

$$\varDelta E = \frac{RT}{18}\left(n_2 \log p_2 - n_1 \log p_1 + 18 \log \frac{p_2}{p_1} - \int_{n_1}^{n_2} \log p\,dn\right) \quad (1)$$

eine Vereinfachung. In derselben ist T die absolute Temperatur, R die Gaskonstante und $\varDelta E$ die Differenz der elektromotorischen Kräfte zweier Akkumulatoren, welche mit Säuren verschiedener Konzentration gefüllt sind; n_1 und n_2 sind die Anzahl Gramm Wasser, welche in den Säuren pro Mol H_2SO_4 enthalten sind, und p_1 und p_2 die Wasserdampfspannungen der Säuren. Denken wir uns die beiden Akkumulatoren mit Säuren gefüllt, welche sich in ihrer Konzentration nur um unendlich wenig unterscheiden, setzen also $n_2 = n_1 + \partial n$, $p_2 = p_1 + \partial p$, so geht obige Formel in die Gleichung über:

$$\frac{\partial E}{\partial n} = \frac{RT}{18}(n + 18)\frac{\partial \ln p}{\partial n}.$$

Führen wir in diese Gleichung an Stelle von n den Normalgehalt c (Mol pro Liter) ein, so erhalten wir für den Säurekoeffizienten des Akkumulators, da $n = \frac{1000}{c}$, die Beziehung:

$$\frac{\partial E}{\partial c} = 1000\frac{RT}{18}\left(\frac{1}{c} + 0{,}018\right)\frac{\partial \ln p}{\partial c}.$$

Nun ist $\frac{\partial \ln p}{\partial c} = \frac{\partial p}{p} \cdot \frac{1}{\partial c}$ die relative Dampfdruckerniedrigung bei Zusatz von 1 g-Mol H_2SO_4, und diese ist nach dem Raoult-van't Hoff'schen Gesetz unabhängig von der Konzentration und besitzt für Elektrolyte, welche bei der Dissociation in ν Theile zerfallen, den Werth $\frac{\nu}{N}$, wenn N die Anzahl Gramm-Mol Wasser bedeutet, welche in einem Liter enthalten sind ($N = 55{,}55$). Es wird daher der Säurekoeffizient:

$$\frac{\partial E}{\partial c} = \nu RT\left(\frac{1}{c} + 0{,}018\right).$$

Die Integration dieser Gleichung von c_1 bis c_2 liefert schliesslich nach Einsetzung des Werthes von R und Verwendung Brigg'scher Logarithmen:

$$E_2 - E_1 = 0{,}1980 \cdot 10^{-3}\,\nu T\left(\log^{10}\frac{c_2}{c_1} + 0{,}009\,(c_2 - c_1)\right). \quad (2)$$

Wäre die Schwefelsäure gänzlich dissociirt, so würde $\nu = 3$ sein, in Wirklichkeit ist es jedoch kleiner, von normaler Säure abwärts etwa 2,22. Die E. M. K. eines mit solcher Säure gefüllten

Akkumulators ist bei 0° C. gleich 1,896 Volt, wie mehrere auf 0,0002 Volt übereinstimmende Messungen ergaben. Dies in Gleichung (2) eingesetzt ergiebt

$$E_c = 1{,}895 + 0{,}120 \log^{10} c + 0{,}001\, c, \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

eine Gleichung, die, einen Spezialfall der obigen bildend, für verdünnte Säuren von zweifach normal abwärts direkt aus der Konzentration die elektromotorische Kraft zu berechnen gestattet. Dieselbe Formel ergiebt sich aus der nur für verdünnte Lösungen giltigen Nernst'schen Theorie.

Die Ableitung nach der Liebenow'schen Superoxyd-Ionen-Theorie (die Le Blanc'sche Theorie führt zu gleichem Ergebniss) gestaltet sich folgendermaassen. Nach Liebenow werden bei Stromdurchgang durch den Akkumulator an der negativen Elektrode die aus dem Bleisulfat stammenden $\overset{++}{\mathrm{Pb}}$-Ionen abgeschieden, an der positiven Elektrode dagegen die $\overset{--}{\mathrm{Pb\,O_2}}$-Ionen, welche durch Hydrolyse des Bleisulfats entstehen. Bezeichnen wir die Lösungstension der Pb-Elektrode für $\overset{++}{\mathrm{Pb}}$-Ionen mit C_p, diejenige der $\mathrm{PbO_2}$-Elektrode für $\overset{--}{\mathrm{Pb\,O_2}}$-Ionen mit C_o und die Ionenkonzentrationen durch die eingeklammerten chemischen Symbole, so ist die elektromotorische Kraft des Akkumulators:

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{C_p \cdot C_o}{\left[\overset{++}{\mathrm{Pb}}\right] \cdot \left[\overset{--}{\mathrm{Pb\,O_2}}\right]}.$$

Die $\overset{--}{\mathrm{Pb\,O_2}}$-Ionen können durch Vereinigung eines $\overset{++}{\mathrm{Pb}}$-Ions mit zwei $\overset{--}{\mathrm{O}}$-Ionen des Wassers entstanden gedacht werden:

$$\overset{++}{\mathrm{Pb}} + 2\,\overset{--}{\mathrm{O}} = \overset{--}{\mathrm{Pb\,O_2}}.$$

Die $\overset{++}{\mathrm{Pb}}$-Ionen bilden sich durch Dissociation des Bleisulfats, die $\overset{--}{\mathrm{O}}$-Ionen durch Dissociation des Wassers.

Das Massenwirkungsgesetz, auf die drei obigen Reaktionen angewandt, ergiebt, da $\mathrm{PbSO_4}$ in fester Form zugegen:

$$\frac{\left[\overset{++}{\mathrm{Pb}}\right] \cdot \left[\overset{--}{\mathrm{O}}\right]^2}{\left[\overset{--}{\mathrm{Pb\,O_2}}\right]} = \text{konst.}; \quad \left[\overset{++}{\mathrm{Pb}}\right] \cdot \left[\overset{--}{\mathrm{SO_4}}\right] = \text{konst.}; \quad \frac{\left[\overset{+}{\mathrm{H}}\right]^2 \cdot \left[\overset{--}{\mathrm{O}}\right]}{[\mathrm{H_2O}]} = \text{konst.}$$

Beachtet man, dass der sehr geringen Löslichkeit von $\mathrm{PbSO_4}$ wegen $\left[\overset{--}{\mathrm{SO_4}}\right] = \frac{\left[\overset{+}{\mathrm{H}}\right]}{2} = c$ ist und bezeichnet die aktive Masse des Wassers ($[\mathrm{H_2O}]$) mit c_o, so folgt:

$$[\mathrm{Pb}] \cdot [\mathrm{Pb\,O_2}] = \frac{c_o^2}{c^6} \cdot \text{konst.}; \quad E = \frac{RT}{2} \ln \frac{C_p \cdot C_o \cdot c^6}{c_o^2} \cdot \text{konst.}$$

Für die Differenz der elektromotorischen Kräfte zweier Akkumulatoren mit den Säurekonzentrationen c_1 und c_2 ergiebt sich mithin

$$E_2 - E_1 = \frac{RT}{2} \ln \frac{c_2{}^6 \cdot c_{01}{}^2}{c_1{}^6 \cdot c_{02}{}^2}.$$

Nun ist die aktive Masse c_0 des Wassers der Dampfspannung p proportional, wir können daher für $\frac{c_{01}}{c_{02}}$ einsetzen $\frac{p_1}{p_2}$.

Für verdünnte Lösung ist jedoch die durch den gelösten Stoff bewirkte Dampfspannungsverminderung klein gegen den Absolutwerth von p und daher

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{p_2 - p_1}{p_2} = \frac{3(c_2 - c_1)}{N}.$$

Substituiren wir dies in obige Gleichung, so wird dieselbe identisch mit Gleichung (2) und (3).

Gleichung (3) wurde durch Messung der elektromotorischen Kraft von zwei gegeneinander geschalteten, in einem Eisbade stehenden Akkumulatoren geprüft, deren einer mit normaler Säure, der andere nacheinander mit 0,4 bis herab zu 0,0004 normaler Säure gefüllt war; die Konzentration wurde titrimetrisch ermittelt.

Gramm-Mol H_2SO_4 pro Liter c	Elektromotorische Kraft (0° C.) E_0	
	gemessen	berechnet
1,000	1,896	1,896
0,360	1,841	1,842
0,180	1,808	1,806
0,111	1,782	1,780
0,0505	1,745	1,740
0,0124	1,672	1,666
0,00046	1,472	1,495

Die Abweichungen zwischen „berechnet“ und „gemessen“ liegen innerhalb der Beobachtungsfehler. Erst bei 0,0004 normal wird sie 1,5%, weil hier ν nicht mehr, wie für Formel (3) angenommen, gleich 2,22, sondern grösser ist. Die E. M. K. fällt mit der Verdünnung rapide ab. Sie würde schliesslich Null und dann negativ werden, wie Formel (3) aussagt, wenn nicht das gelöste Bleisulfat hydrolytisch und das Wasser elektrolytisch gespalten wäre.

Aus der E. M. K. eines mit reiner Bleisulfatlösung gefüllten Akkumulators lässt sich die Hydrolyse dieses Salzes bestimmen. Eine diesbezügliche Messung ergab 1,25 Volt bei 0°; die Dampfdruckerniedrigung des $PbSO_4$ ist für sehr verdünnte Säuren ($< 10^{-4}$ n.)

nicht mehr gegen die der H_2SO_4 zu vernachlässigen. Nach der auch für die höchstverdünnten Säuren gültigen Gleichung

$$E_2 - E_1 = RT\left(\ln\left[\overset{++}{\mathrm{Pb}}\right]_1 - \ln\left[\overset{++}{\mathrm{Pb}}\right]_2 + \ln\left[\overset{+}{\mathrm{H}}\right]_2^2 - \ln\left[\overset{+}{\mathrm{H}}\right]_1^2\right)$$

berechnet sich eine etwa 5prozentige Hydrolyse des Bleisulfats.

Der zweite Theil dieser Arbeit behandelt die **Abhängigkeit der einzelnen Elektrodenpotentiale von der Säurekonzentration.** Die Potentiale der Bleiakkumulatorelektroden wurden gegen Normalelektroden gemessen, die in Bezug auf die in Schwefelsäure vorhandenen Ionen reversibel sind, und zwar wurde die Wasserstoff- und die Merkurosulfatelektrode gewählt. Die Versuchsanordnung bei Anwendung der ersteren zeigt Fig. 33. Das Gefäss G enthält den Akkumulator, und von ihm aus führt eine Flüssigkeitssäule r zu der Wasserstoffelektrode. Die Flüssigkeitsmenge in letzterer ist zwecks schneller Sättigung mit Wasserstoff möglichst klein zu wählen, wofür ein Verdränger V (Glasballon mit Quecksilber gefüllt, der zugleich die Zuleitung zur Platinelektrode P dient) benutzt wird. Die Wasserstoffelektrode bildet mit den beiden Elektroden je eine galvanische Kombination, in denen sich bei Stromlieferung folgende Reaktionen abspielen:

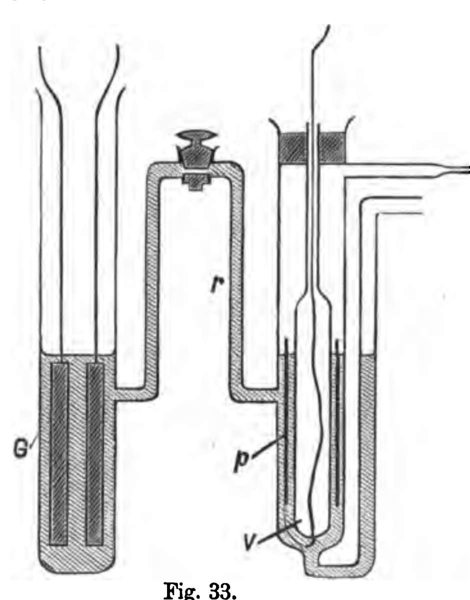


Fig. 33.

$$PbO_2 + H_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows PbSO_4 + 2H_2O \text{ und}$$
$$Pb + H_2SO_4 \rightleftarrows H_2 + PbSO_4.$$

Da $PbSO_4$ in fester Form zugegen ist, so besteht die Veränderung, welche die flüssige Phase bei Stromlieferung in beiden Elementen erfährt, darin, dass $1H_2SO_4$ verbraucht wird. In dem PbO_2-Element werden ausserdem noch $2H_2O$ gebildet. Bezüglich der Abhängigkeit von der Säurekonzentration müssen sich die elektromotorischen Kräfte daher nur um die Aenderung unterscheiden, welche die freie Bildungsenergie des Wassers in Schwefelsäuren verschiedener Konzentration erfährt. Diese ist gegeben durch die

Destillationsarbeit von H_2O aus der verdünnteren Säure in die konzentrirtere. Bedeutet e die elektromotorische Kraft des Elementes H_2-PbO_2, e' diejenige des H_2-Pb-Elementes, so ist:

$$(4) \quad . \quad . \quad \Delta e - \Delta e' = RT \log \frac{p_2}{p_1} = 1{,}98 \cdot 10^{-4}\, T \overset{10}{\log} \frac{p_2}{p_1}.$$

Bei der Berechnung sind in folgender Tabelle die Werthe von p einer Arbeit von Dietrici[1] entnommen. Die berechneten Werthe von e und e' wurden erhalten, indem mittels Formel (4) die Werthe von Δe aus den gemessenen Werthen von $\Delta e'$ und p, und die Werthe von $\Delta e'$ aus den gemessenen Δe-Werthen und p berechnet wurden. Die so erhaltenen Differenzen wurden dann zu dem Werth von Nr. III hinzugefügt.

Nr.	Säuredichte 15° C.	% H_2SO_4	Dampfdruck p 0° C. mm Hg	Elektromotorische Kraft 0° C. PbO_2—H_2 e		Pb—H_2 e'	
				gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
I	1,033	4,86	4,55	1,610	1,604	0,269	0,275
II	1,064	9,33	4,45	1,617	1,617	0,282	0,282
III	1,141	19,76	4,02	1,654	(1,654)	0,317	(0,317)
IV	1,192	26,36	3,68	1,682	1,678	0,339	0,343
V	1,428	52,93	1,24	1,801	1,791	0,426	0,436

Da sich die elektromotorischen Kräfte aus den zweiten Differenzen berechnen, so sind Fehler bis zu 0,006 Volt möglich. Die Unterschiede zwischen den beobachteten und gemessenen Werthen halten sich auch fast durchgehend innerhalb dieser Grenze. Am klarsten übersieht man die vorliegenden Verhältnisse, wenn man für diese Elemente die Verdünnungskoeffizienten entwickelt. In analoger Weise, wie dies oben für den Akkumulator geschehen, ergiebt sich hier:

$$\frac{\partial e}{\partial n} = -\frac{RT}{2 \cdot 18}(n + 36)\frac{\partial \ln p}{\partial n} \quad . \quad . \quad . \quad (PbO_2 - H_2),$$

$$\frac{\partial e'}{\partial n} = -\frac{RT}{2 \cdot 18}\, n \,\frac{\partial \ln p}{\partial n} \quad . \quad . \quad . \quad (Pb - H_2),$$

woraus folgt:

$$\frac{\partial e}{\partial n} = \frac{\partial e'}{\partial n} \cdot \frac{n + 36}{n}.$$

Solange n gross ist gegen 36, ändern sich beide Elemente gleich schnell. Für ein Gemenge von 1 Mol. Schwefelsäure auf 2 Mol. Wasser ($n = 36$) ändert sich die elektromotorische Kraft des Superoxyd-Elementes doppelt, für ein Gemenge von 1 Mol. H_2SO_4

1) Wied. Ann. **50**. 57 (1893).

auf 1 Mol. Wasser bereits dreimal so schnell, wie diejenige des Bleielementes.

Benutzt man die Quecksilbersulfatelektrode, Quecksilber mit Merkurosulfat überschichtet, so lauten die stromliefernden Reaktionsgleichungen:

$$PbO_2 + 2Hg + 2H_2SO_4 \rightleftarrows PbSO_4 + Hg_2SO_4 + 2H_2O,$$
$$Pb + Hg_2SO_4 \rightleftarrows PbSO_4 + 2Hg.$$

Die zweite Gleichung zeigt, dass in dem Pb-Hg-Elemente bei Stromlieferung in der Flüssigkeit nichts geändert wird, da Hg_2SO_4 und $PbSO_4$ in fester Form zugegen sind. Die elektromotorische Kraft dieses Elementes muss daher völlig unabhängig von der flüssigen Phase sein und folglich auch von dem Säuregehalt derselben. In dem PbO_2-Hg-Element wird dagegen bei Stromdurchgang, wie im Akkumulator, $2H_2SO_4$ verbraucht und $2H_2O$ gebildet. Die Abhängigkeit dieses Elementes von der Säuredichte ist mithin die gleiche wie diejenige des Akkumulators und durch dieselben Formeln bestimmt. Gegen eine Merkurosulfatelektrode gemessen, erscheint daher die Bleielektrode als unabhängig, und nur die Superoxydelektrode als abhängig von der Säurekonzentration. Diese Forderung der Theorie wird durch folgende Tabelle bestätigt:

	6,5	10,2	16,4	% H_2SO_4
Hg—Pb	0,96	0,96	0,956	Volt (0° C.).
Hg—PbO_2	0,93	0,95	0,99	

Da die Selbstentladung der Akkumulatoren durch Verunreinigungen in den Elektroden veranlasst wird, die mit Wasserstoff bezw. Sauerstoff beladen, Wasserstoff- bezw. Sauerstoffelektroden bilden und so zu Lokalströmen Anlass gegen, so muss die Selbstentladung der Bleischwammplatte gemäss obiger Tabelle (elektromotorische Kräfte des Elementes Pb—H_2) mit der Säurekonzentration stark ansteigen. Die elektromotorische Kraft des Elementes PbO_2—O_2 berechnet sich aus obigen e-Werthen und der elektromotorischen Kraft der Knallgaskette von 1,06 Volt zu:

4,86	9,33	19,76	26,36	52,93	% H_2SO_4,
0,55	0,56	0,59	0,62	0,72	Volt.

Die Selbstentladung der Superoxydplatte nimmt mithin ebenfalls mit der Säurekonzentration stark zu. Ausserdem steigt die Selbstentladung auch annähernd proportional der Leitfähigkeit der Säure an. Es ergiebt sich z. B. aus obigen elektromotorischen Kräften und den zugehörigen Leitfähigkeiten, dass die Selbstentladung

der Pb-Platte bei Verwendung 50prozentiger Säure bereits ca. fünfmal, diejenige der PbO_2-Platte ca. dreimal grösser ist als bei 5 prozentiger Säure. Quantitative Messungen über die Geschwindigkeit der Selbstentladung bei verschiedenen Säuredichten liegen noch nicht vor, doch hat die Akkumulatorenpraxis das mit obigem übereinstimmende Resultat ergeben, dass die Selbstentladung mit der Säuredichte ausserordentlich stark ansteigt.

Die im vorigen Jahre veröffentlichte Arbeit von Dolezalek[1] veranlasste K. Elbs, in einem Vortrage: Zur Theorie des Bleiakkumulators[2] die beiden Akkumulatortheorien, die von Liebenow[3] [Annahme von $\overline{\overline{PbO_2}}$ Ionen in der Akkumulatorlösung] und die von ihm selber[3] [Annahme sekundärer Bildung des PbO_2 aus $Pb(SO_4)_2$] gegenüberzustellen. Die Liebenow'sche Theorie verlangt vollkommene Reversibilität des Akkulumators, die von der Elbs'schen Theorie ausgeschlossen wird. Verfasser hält Dolezaleks Messungen nicht für entscheidend, weil die Fehlergrenzen bei den Messungen gross genug sind, um für einen geringen Energieverlust Raum zu lassen. Der Energieverlust, der bei der sekundären Bildung des PbO_2 über das $Pb(SO_4)_2$ eintritt, kann so klein sein, dass er sich den Messungen entzieht. Im Uebrigen spricht das ganze chemische Verhalten des Bleis für die Theorie von Elbs: 1. Die Existenz von Anionen $\overline{\overline{PbO_2}}$ ist von Liebenow nur für alkalische Lösungen nachgewiesen, in sauren sehr unwahrscheinlich. 2. Dagegen sind eine ganze Reihe von Salzen des vierwerthigen Bleies nachgewiesen; sie entstehen in sauren Lösungen an der Anode und spalten sich je nach Art und dem vorhandenen Säureüberschuss mehr oder minder rasch hydrolytisch in PbO_2 und freie Säure. 3. Förster hat bereits 1897 die Frage aufgeworfen, warum aus alkalischen Zn- oder Cu-Lösungen, die doch offenbar die Ionen $\overline{\overline{ZnO_2}}$ und $\overline{\overline{CuO_2}}$ enthalten, nicht ebenfalls Superoxyde ZnO_2 und CuO_2 entstehen, wie aus alkalischen Bleilösungen mit den Ionen $\overline{\overline{PbO_2}}$ Bleisuperoxyd sich bildet, abgesehen davon, dass die Umwandlung der Ionen $\overline{\overline{PbO_2}}$ mit zweiwerthigem Pb durch einfache Entionisirung an der Anode in PbO_2 mit zweifellos vierwerthigem Pb nicht schlechtweg selbstverständlich ist. Die Schwierigkeit verschwindet sofort mit der Antwort: Pb kann vierwerthig werden, Zn und Cu nicht. Als Elbs vor drei Jahren seine Ansichten vertrat, war Plumbisulfat

1) Jahrb. **5**. 150.

2) Zeitschr. f. Elektroch. **6**. 46—47.

3) Jahrb. **4**. 189.

$Pb(SO_4)_2$ (isomer mit Bleipersulfat $O_2S\langle\begin{smallmatrix}O - Pb - O \\ O \text{———} O\end{smallmatrix}\rangle SO_2$) noch nicht bekannt. Mittlerweile ist dieses Salz, sowie zwei seiner Doppelsalze im Laboratorium zu Giessen von F. Fischer dargestellt worden. Die Substanzen zeigen das erwartete Verhalten. $Pb(SO_4)_2$ zersetzt sich mit Wasser sofort, $(NH_4)_2Pb(SO_4)_3$ und $K_2Pb(SO_4)_3$ allmählich unter Abscheidung von PbO_2. Bleidisulfat ist weiss, die beiden Doppelsalze sind gelb.

Demgegenüber bemerkt Nernst,[1] dass er den Beweis Dolezaleks für durchaus exakt halte. Da die hohen Oxydationsstufen des Bleies instabile Verbindungen sind, müssten sie schnell zerfallen und ihr Zerfall müsste jedenfalls einen höheren Energieverlust als einige Hundertstel Volt bedingen. Eine noch so geringe $\overline{Pb}\,\overline{O}_2$-Konzentration in saurer Lösung würde eine glatte Elektrolyse nicht hindern, wenn die $\overline{Pb}\,\overline{O}_2$-Ionen nach ihrer Ausscheidung nur schnell genug nachgebildet werden fällt doch auch aus der an Silberionen ausserordentlich verdünnten Chlorsilbercyankalilösung das Silber glatt aus.

An der weiteren Debatte über diesen Gegenstand betheiligten sich noch Elbs, Le Blanc, Sieg, Loeb und Ostwald. Le Blanc bemerkt, dass ja $\overline{Pb}\,\overline{O}_2$- und $\overset{++++}{Pb}$-Ionen gleichzeitig vorhanden sein können, dass überhaupt bei grösseren Stromdichten eine ganze Reihe von Vorgängen gleichzeitig stattfinden mögen.

Sieg hält die Grundformel

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \rightleftarrows 2PbSO_4 + 2H_2O$$

für nicht ganz unzweifelhaft. Messungen des Säureverbrauches an einem französischen Akkumulator haben ergeben, dass in ihm nicht 3,66 g Schwefelsäure, sondern zwischen 1,4 und 1,8 g pro Ampèrestunde umgesetzt wurde. Bei Wägungen der Platten ergab sich, dass die positiven Platten bei einigermaassen schneller Entladung nicht leichter werden, dass dort also keine Sulfatisirung eintritt. Die negativen Platten nehmen weniger an Gewicht zu, als der Theorie entspricht. Je langsamer die Entladung ist, desto mehr nähert sich die Gewichtszunahme dem theoretischen Werth.

Ostwald schliesst sich der Bemerkung von Le Blanc an, dass mehrere Vorgänge stattfinden, und zwar alle möglichen Vorgänge gleichzeitig.

---

1) Zeitschr. f. Elektroch. **6**. 47—48.

Einen experimentellen Beitrag zu dieser Streitfrage erbrachte M. Mugdan: Studien am Bleiakkumulator.[1] Mugdan untersuchte zunächst, ob sich auch bei stärkeren Strömen an beiden Polen Bleisulfat bildet. Zu diesem Zwecke wurden kleine positive und negative Akkumulatorelektroden mit der hohen Stromdichte von 0,02 Amp./qcm 20 Minuten lang in ein Kupfervoltameter entladen und hierauf die gebildete Sulfatmenge bestimmt. Es ergab sich hierbei folgendes Resultat.

	Positive Platte ccm	Negative Platte ccm	Sulfatbildung in % der theoret. Menge	
			Positive Platte	Negative Platte
1. Pollakplatte entladen, in Säure von 26%	14,4	15,2	94,0	100,0
2. Pollakplatte entladen, in Säure von 10%	13,7	15,0	90,1	98,7
3. Pollakplatte nicht entladen, in Säure von 26%	0,1	0,3	—	—
4. Perforirte Gitterplatte nicht entladen, in Säure von 26%	1,5	1,1	—	—
5. Perforirte Gitterplatte entladen, in Säure von 10%	(12,2)	(3,3)	(80,3)	(21,7)
6. Perforirte Gitterplatte entladen, in 14prozentiger Na_2SO_4-Lösung	0,4	(10,7)	—	(70,4)

Die Entladung war unterbrochen worden, als die positive Platte Nr. 2, gegen eine stromlose „Hilfsnegative“ gemessen, noch etwa 1,75 Volt zeigte, in welchem Momente nur die beiden Platten Nr. 1 und die negative Platte Nr. 2 (die Negativen wurden mit einer „Hilfspositiven“ verglichen) eine höhere Spannung ergaben. Es können daher nur die an diesen Platten gewonnenen Werthe bei Beurtheilung der quantitativen Seite des Resultates in Betracht kommen. Die Negative Nr. 5 fiel bereits 4 Minuten nach Beginn der Entladung auf 0 Volt und entwickelte Sauerstoff, so dass von diesem Momente an nicht nur eine weitere Sulfatbildung nicht mehr eintrat, sondern offenbar auch das bereits gebildete Sulfat unter Ueberführung in Superoxyd zum Theil zersetzt wurde. Die in Natriumsulfatlösung entladenen Platten Nr. 6 zeigten selbstverständlich abnorme Spannungsverhältnisse. Auch die Spannung der positiven Platte Nr. 5 war vor Unterbrechung des Entladestromkreises bereits etwas unter der normalen.

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **6**. 309—320.

Abgesehen von den unvermeidlichen Versuchsfehlern beweist obige Tabelle, dass auch in 10prozentiger Säure bei der hohen Stromdichte von 0,02 Amp./qcm und nur 20 Minuten dauernder völliger (im technischen Sinne) Entladung auf der negativen und positiven Platte sich, der Theorie entsprechend, wesentlich Bleisulfat bildet. Die Entladung in Natriumsulfatlösung führt bei der positiven Platte, wie ersichtlich, nur zu Oxyd. Bei der negativen ist dagegen Sulfatbildung erkennbar.

Durch weitere Versuche wird auch die primäre Natur der Sulfatbildung experimentell sehr wahrscheinlich gemacht. Mugdan beschreibt alsdann einige Versuche, welche zeigen, dass die Ueberschwefelsäurebildung im Akkumulator durchaus nicht die Rolle spielt, welche ihr von Darrieus zugesprochen wurde, wie dies ja auch bereits durch die bekannten Untersuchungen von Elbs erwiesen ist. Zu diesem Zwecke wurde eine Bleiplatte mit einem aufgelötheten Bleirand versehen und horizontal unter einer anderen Bleiplatte angeordnet, welch' letztere in der Mitte durchbohrt war. Die Zelle wurde nun genügend formirt, so dass die untere Platte zur positiven wurde. Ward nun mittels einer Pipette etwas Ueberschwefelsäure (3 %)haltige Schwefelsäurelösung von 25 % durch die Oeffnung der negativen auf die positive Platte fliessen gelassen, so sank die elektromotorische Kraft der positiven Platte, gegen eine Schwammbleiplatte gemessen, indem sich ozonhaltiger Sauerstoff entwickelte. Die Ueberschwefelsäure bewirkt mithin keine Vergrösserung der elektromotorischen Kraft, wie es nach der Theorie von Darrieus der Fall sein müsste, sondern im Gegentheil eine Verminderung derselben.

Weiterhin untersucht Mugdan den Einfluss der Säurekonzentration auf die einzelnen Elektrodenpotentiale des Akkumulators, indem er die elektromotorischen Kräfte der beiden Konzentrationsketten

$$Pb \mid PbSO_4 \text{ verd. Säure — konz. Säure } PbSO_4 \mid Pb$$

und

$$PbO_2 \mid PbSO_4 \text{ verd. Säure — konz. Säure } PbSO_4 \mid PbO_2$$

bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt und mit den Forderungen der Theorie vergleicht.

Die Berechnung ergiebt sich mit Hilfe der osmotischen Theorie von Nernst für verdünnte Lösungen wie folgt.

1. Für die Konzentrationskette:

$$+ Pb \mid PbSO_4 — H_2SO_4 \text{ verd.} \overleftarrow{—} H_2SO_4 \text{ konz.} — PbSO_4 \mid Pb —$$

Indem diese Kette arbeitet, finden, wenn $2F$ ($F = 96540$ Coulomb) abgegeben werden, folgende Vorgänge statt, wobei der positive Strom aus der konzentrirten Lösung in die verdünnte fliesst.

Ein Grammion SO_4 wird aus der konzentrirten Lösung unter $PbSO_4$-Bildung entfernt und dagegen $\frac{v}{u+v}$ Grammionen SO_4 durch Ueberwanderung aus der verdünnten Lösung in die konzentrirte übergeführt; Abnahme der Anionen also:

$$1 - \frac{v}{u+v} = \frac{u}{u+v} \text{ Grammionen.}$$

$2\frac{u}{u+v}$ Grammionen H wandern mit dem positiven Strome fort in die verdünnte Lösung; Abnahme der Kationen also:

$$\frac{2u}{u+v}.$$

Insgesammt werden also $\frac{2u}{u+v}$ Kationen und $\frac{u}{u+v}$ Anionen aus der konzentrirten Lösung fort- und in die verdünnte übergeführt, im Ganzen $\frac{3u}{u+v}$ Grammionen bei Lieferung von $2F$. Bei Durchgang von $1F$ wird also folgende umkehrbare elektrische Arbeit geleistet, wenn mit p_1 und p_2 die Konzentrationen der konzentrirten und der verdünnten Lösung in Grammmolekülen pro Liter bezeichnet werden:

$$(1) \quad . \quad . \quad . \quad \pi_{Pb} = -\frac{3}{2} \cdot \frac{u}{u+v} \cdot 0{,}86 \cdot 10^{-4}\, T \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

2. Für die Konzentrationskette:

$$- PbO_2 \mid PbSO_4 - H_2SO_4 \text{ verd.} \underset{\rightarrow}{-} H_2SO_4 \text{ konz.} - PbSO_4 \mid PbO_2 +$$

ergiebt sich in analoger Weise:

$$\pi_{PbO_2} = 3 \cdot 0{,}86 \cdot 10^{-4}\, T \left[\frac{1}{2}\left(2 - \frac{u}{u+v}\right) \ln \frac{p_1}{p_2} + 0{,}018\,(p_1 - p_2)\right].$$

Der Vergleich der nach diesen Formeln berechneten elektromotorischen Kräfte mit den direkt gemessenen ist in folgender Tabelle enthalten.

Gehalt im Liter der Lösungen	Elektromotorische Kraft in Volt an den negativen Platten		Elektromotorische Kraft in Volt an den positiven Platten	
	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
$^3/_8$ g-Mol — $^3/_{32}$ g-Mol	— 0,0308	— 0,0329	0,0444	0,0446
$^3/_4$ „ — $^3/_{32}$ „	— 0,0462	— 0,0494	0,0664	0,0676
$^3/_{16}$ „ — $^3/_{32}$ „	— 0,016	— 0,0165	0,023	0,0224
$^3/_8$ „ — $^3/_{16}$ „	— 0,015	— 0,0165	0,0225	0,0225
$^3/_4$ „ — $^3/_8$ „	— 0,017	— 0,0165	0,021	0,0227
{ $^3/_2$ „ — $^3/_4$ „	— 0,021	— 0,0165	0,029	0,0231 }
{ 3 „ — $^3/_2$ „	— 0,0315	— 0,0165	0,052	0,0238 }

Die Uebereinstimmung zwischen Messung und Theorie ist bei den verdünnten Lösungen sehr gut, bei den konzentrirteren Lösungen treten jedoch grosse Abweichungen auf, welche sich dadurch erklären, dass die obigen Formeln nur für verdünnte Lösungen Giltigkeit besitzen.

Einen Indikator für die Ladung der elektrischen Akkumulatoren giebt M. Bellati[1] an. Mit dem Akkumulator kommunizirt eine geneigt stehende Röhre, die eine Flüssigkeit enthält, welche leichter als die Akkumulatorsäure ist, z. B. Petroleum. Mit der Dichte der Säure ändert sich das Niveau des Petroleums und wird gemessen.

Polarisation und Elektrolyse.

Polarisation.

Die Theorie der Polarisation von Metallelektroden bei Wechselstrom ist für die Kohlrausch'sche Methode der Widerstandsmessung von Elektrolyten von grosser Bedeutung. Die Polarisation p, welche durch einen Wechselstrom von der Intensität

$$i = a \sin mt,$$

der Amplitude a und der auf 2π Sekunden berechneten Schwingungszahl m erzeugt wird, gehorcht der empirischen Formel

$$p = \frac{a}{Cm} \sin\left(mt - \frac{\pi}{2} + \psi\right),$$

worin C die Polarisationskapazität und ψ die Phasenverschiebung ist, die zwischen 0 und $\frac{\pi}{2}$ liegt. Für eine Lösung, deren Kation aus dem Metall der Elektroden besteht, und in der die Stromwirkung in dem Transport des Salzes von der Kathode zur Anode besteht, leitet E. Warburg in einer Arbeit: Ueber das Verhalten sogenannter unpolarisirbarer Elektroden gegen Wechselstrom[2] eine schon früher[3] mitgetheilte Theorie ab, die C und ψ zu berechnen gestattet.

Else Neumann entwickelt die Formeln eingehender (Ueber die Polarisationskapazität umkehrbarer Elektroden[4]) für den

1) Atti e Mem. della R. Acc. dei Science. Padova. **15**. 249—254.

2) Wied. Ann. **67**. 493—499.

3) Sitzungsber. d. physik. Gesellschaft Berlin. **15**. 120 (1896).

4) Wied. Ann. **67**. 500—534.

Fall, dass noch ein zweites Metallsalz mit gleichem Anion zugegen ist. Ohne Zusatz desselben zeigten sich Schwierigkeiten für die Messungen. Ist die Polarisation nicht stark, d. h. wendet man schwache Wechselströme an, so berechnet sich die Initialkapazität zu

$$C_0 = \frac{c_0 q \varepsilon^2 n \sqrt{k}}{2 R T f \sqrt{m}}.$$

ε ist die elektrische Ladung eines Grammäquivalentes, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, c_0 die ursprüngliche Konzentration des Metallsalzes in Mol./ccm, n seine Werthigkeit, f seine Ionenzahl, k seine Diffusionskonstante. Die Gleichung gilt für die Phasenverschiebung $\psi = \frac{\pi}{4}$ und für den Fall, dass die Elektroden gleichen Querschnitt q haben. Schaltet man hinter die Polarisationszelle eine variable Selbstinduktion P und bestimmt die scheinbare Widerstandszunahme ΔW, so gelten die Gleichungen

$$C_0 = \frac{1}{m^2 P}, \ \operatorname{tg} \psi = \frac{\Delta W}{m P}$$

d. h.

$$m C_0 \Delta W = \operatorname{tg} \psi.$$

Warburgs Theorie verlangt nun, dass $\operatorname{tg} \psi = 1$, also, wenn die Salzkonzentration konstant gehalten wird, $C_0 \sqrt{m} =$ konst., $\Delta W \sqrt{m} =$ konst. und $m C_0 \Delta W = \operatorname{tg} \psi = 1$ sein soll. Wird c_0 verändert, so soll auch $\frac{C_0}{c_0} \sqrt{m} =$ konst. sein. Die Prüfung dieser Gleichungen an Quecksilberelektroden in mit Hg_2SO_4 gesättigter Schwefelsäure und an Silberelektroden in mit Silbernitrat versetzter Salpetersäure erstreckte sich auf folgende sechs Punkte: 1. Abhängigkeit der Kapazität von der Schwingungszahl; 2. Abhängigkeit der Widerstandsvermehrung ΔW von der Schwingungszahl; 3. absolute Grösse der Phasenverschiebung; 4. Abhängigkeit der Kapazität von der Konzentration des Metallsalzes; 5. Abhängigkeit der Kapazität von der Stromdichte; 6. absoluter Werth der Kapazität. Die Beziehungen 1, 2, 3, 5 wurden für Quecksilber gut, für Silber annähernd bestätigt, 4 dagegen für beide nur bis zu gewissen Grenzen der Konzentration. Punkt 6 konnte nur für Silber gefunden werden, für Quecksilber fehlen die Daten zur Berechnung. Ein Abnehmen der Kapazität mit steigender Stromdichte (5) wurde auch bei stärkeren Wechselströmen gefunden, wie eine Ausdehnung der Theorie auf diesen Fall fordert.

Bartoli hat seiner Zeit Untersuchungen über die Aenderung der Polarisation mit dem Druck der die Polarisationszelle umgebenden Atmosphäre angestellt. Seine Versuche leiden aber an dem Fehler, dass er das durch eine Luftpumpe von Luft befreite Wasser

bei geringem Druck mit lufthaltigem Wasser bei Atmosphärendruck verglich. Die Druckverschiedenheit wirkt aber dem Einfluss der gelösten Luft in diesem Falle gerade entgegengesetzt, so dass Bartoli's negative Resultate nicht einwandsfrei sind. R. Federico[1] machte in einer Arbeit (Ueber Polarisation in luftfreiem Wasser) Versuche in dieser Richtung, indem er seine im vorigen Jahre veröffentlichte Arbeit[2] fortsetzte. Er fand, dass man in lufthaltigem Wasser keinen so hohen Polarisationswerth erreichen kann als in luftfreiem, und zwar wirkt Sauerstoff am stärksten, fast so stark Wasserstoff, gar nicht Stickstoff. Erklärungsversuche werden nicht gemacht. Die gefundenen Polarisationswerthe bewegen sich um 2,4 Volt herum. Es war wohl vorauszusehen, dass die gelösten Gase, so weit sie einen erheblichen Reststrom unterhalten, also Wasserstoff und Sauerstoff, im Sinne einer Polarisationserniedrigung wirken.[3]

Die elektromotorische Kraft der Polarisation elektrolytischer Zellen für sehr kleine Stromdichten wurde von B. Mac Nutt einer theoretischen Betrachtung und experimentellen Prüfung unterzogen.[4] Die Arbeit, die zur Zersetzung eines Elektrolyten nöthig ist, $E \cdot i$, ist durch drei Summanden gegeben:

$$Ei = Ri^2 + \varphi(i) + ei.$$

In dieser Gleichung ist R der Widerstand, i die Stromstärke; Ri^2 ist also die Joule'sche Wärme und repräsentirt einen irreversiblen thermodynamischen Prozess. In der Gleichung

$$E = Ri + \frac{\varphi(i)}{i} + e$$

wechselt Ri das Zeichen mit dem Strom und wird mit ihm zugleich Null. Die Funktion $\varphi(i)$ ist ebenfalls ein irreversibler Vorgang und hängt mit der Wärmetönung zusammen, die mit der Abscheidung oder Auflösung von Metall an den Elektroden verbunden ist; die E. M. K. $\frac{\varphi(i)}{i}$ wechselt das Zeichen mit dem Strom, man weiss aber nicht, ob sie mit ihm Null wird; $\frac{\varphi(i)}{i^2}$ ist der Uebergangswiderstand. Ist dieser Vorgang nicht thermodynamisch reversibel, d. h. wird $\frac{\varphi(i)}{i}$ nicht gleich Null, wenn $i = 0$ wird, so sind die thermodynamischen Prinzipien nicht anwendbar auf den Polarisationsvorgang. ei ist dem

1) Il nuovo Cim. (4) **9**. 191—206.
2) Jahrb. **5**. 165.
3) Vergl. Jahrb. **4**. 80.
4) Physic. Review **8**. 237—243.

Strom proportional; der Proportionalitätsfaktor e ist die E. M. K. der Zelle. Verfasser untersuchte Zellen

$$Zn \mid ZnSO_4 \mid Zn,$$
$$Cu \mid CuSO_4 \mid Cu,$$
$$Ag \mid AgNO_3 \mid Ag,$$

in denen $e = 0$ angenommen wird und Ri wegen der kleinen angewandten Stromstärken ebenfalls vernachlässigt ist; die E. M. K. soll dann nur noch von $\frac{\varphi(i)}{i}$ abhängen. Nachdem die Zellen längere Zeit stromlos gestanden hatten, wurde ein Strom hindurchgeschickt. Die elektromotorische Kraft war im Anfang verhältnissmässig gross, z. B. 0,03 Volt bei 0,01 Amp. pro Quadratmeter in der Zinkzelle, fiel aber und näherte sich mit der Zeit asymptotisch dem Werthe 0,0115. Wurde der Strom jetzt verkleinert, so sank die E. M. K. plötzlich zu einem kleineren Werthe, um dann langsam zu einem neuen bestimmten Werthe anzusteigen. Dies Verhalten erklärt Verfasser dadurch, dass die Elektroden zuerst dem Strome einen grösseren Uebergangswiderstand entgegensetzen, wenn sie längere Zeit gestanden haben, der jedoch abnimmt und normal wird, wenn Metall frisch abgeschieden ist. Sodann wurden die Kurven Spannung — Stromstärke aufgenommen, indem bei jeder Stromstärke so lange gewartet wurde, bis die Spannung konstant wurde. Verfasser behauptet, dass aus den Kurven zu schliessen sei, dass $\frac{\varphi(i)}{i}$ mit der Stromstärke nicht Null wird, dass dieser Ausdruck also einem irreversiblen Vorgang entspräche, die thermodynamischen Gesetze also nicht auf die Polarisation anzuwenden seien. Referent schliesst aus den Kurven eher das Gegentheil. Auch sind die Voraussetzungen falsch, denn beim geringsten Strome wird sich schon eine Konzentrationsverschiedenheit an den Elektroden ausbilden, d. h. e nicht gleich Null sein.

Im Anschluss an seine im vorigen Jahrbuch[1] besprochenen Messungen über die galvanische Polarisation in den Lösungen der Alkalisulfate holt H. Jahn[2] die damals wegen der ungenügenden Ströme, die die in dem Eiskalorimeter unterzubringenden Warren de la Rue-Elemente zu liefern im Stande waren, unterlassenen Wärmemessungen nach. Es werden vier Elemente angewendet, von denen sich nur zwei im Eiskalorimeter befinden, während die anderen beiden in Eis gekühlt werden. Die Berechnung des Wärmeäquivalentes der Polarisation erfährt eine entsprechende

1) Jahrb. 5. 169.
2) Zeitschr. f. physik. Chem. 29. 77—88.

einfache Aenderung. In der folgenden Tabelle ist t die Temperatur, i die Stromintensität in Ampère, $p_{beob.}$ die aus den kalorimetrischen Messungen berechnete, $p_{ber.}$ die nach den Jahrb. 5. 170 mitgetheilten und begründeten logarithmischen Formeln berechnete Polarisationsspannung in Volt.

Elektrolyt	t	i	$p_{beob.}$	$p_{ber.}$
Na_2SO_4 . . .	0°	0,011847	2,55	2,51
	40°	0,012543	2,42	2,42
Li_2SO_4 . . .	0°	0,012454	2,65	2,61
	40°	0,012896	2,45	2,47
$(NH_4)_2SO_4$ . .	0°	0,013963	2,39	2,35
	40°	0,013814	2,23	2,24

Die logarithmischen Formeln bewähren sich also für die verdünnten Alkalisulfatlösungen ebenso trefflich wie für die verdünnten Säuren. Für beide und natürlich auch für die Alkalien kann man von einer Polarisation schlechtweg nicht reden, sondern die Polarisation ist eine Funktion der Stromstärke bezw. der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden der Zersetzungszelle. In Uebereinstimmung mit den aus thermodynamischen Betrachtungen gezogenen Schlüssen ist die Polarisation $p = \varphi + \gamma \log J$, wo J die Stromintensität, φ eine von derselben unabhängige Grösse und γ ein Proportionalitätsfaktor ist.

Die Zersetzungsspannungen einiger fester und geschmolzener Salze wurden von C. C. Garrard[1] nach der üblichen Methode, Ermittelung der Stromstärke bei wachsender Spannung, gemessen. Die zu messenden Salze wurden in schwer schmelzbaren Glasröhren in einem Bleibad erwärmt; Elektroden waren Kohlenstifte, die Temperatur wurde durch ein Thermoelement gemessen. Der Spannungsverlust im Elektrolyten, Stromstärke mal dem nach der Kohlrausch'schen Methode gemessenen Widerstand, wurde in Abrechnung gebracht. Die Kurven haben an dem Zersetzungspunkt scharfe wohldefinirte Knicke, im Gegensatz zu wässerigen Lösungen, wo die Schärfe durch Konzentrationsänderung verwischt wird, was bei den geschmolzenen Salzen nicht eintreten kann. Zweiwerthige Salze haben wie in wässeriger Lösung zwei Zersetzungspunkte, deren zweite, wie bei Wasser, der schärfere ist. Finden die zwei Reaktionen

$$MR_2 = \overset{++}{M} + 2\overset{-}{R} \text{ und } MR_2 = \overset{+}{MR} + \overset{-}{R},$$

an der Kathode also

$$\overset{++}{M} + 2\ominus = M \text{ und } 2\overset{+}{MR} + 2\ominus = MR_2 + M$$

1) Zeitschr. f. Elektroch. 6. 214—219.

statt, so ist der zweite Vorgang irreversibel, weil durch die Instabilität der Monowerthigsalze ein irreversibler, rein chemischer Vorgang eingeleitet wird.

Einige Messungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Substanz	t^0	Zersetzungspunkt erster	Zersetzungspunkt zweiter
Jodblei	495	0,396	0,705
Chlorblei	608	0,85	—
„	634	—	1,254
Chlorcadmium	563	0,715	1,225
Bromcadmium	591	0,62	0,91
Jodcadmium	468	0,515	0,68
Jodkalium	674	0,833	—
Jodnatrium	650	0,812	—
Chlorsilber	560	0,752	—
Bromsilber	566	0,469	—
Jodsilber	564	0,348	—

Wie bei Wasser entspricht nur der erste Zersetzungspunkt, weil allein reversibel, der Helmholtz'schen Formel. Berechnet man die Wärmetönung, $Q_{ber.}$, aus derselben

$$E - Q = T\frac{dE}{dT},$$

so ergiebt der Vergleich mit den anderweitig gefundenen Werthen der Wärmetönung, $Q_{beob.}$,

Substanz	t^0	$\frac{dE}{dT}$	Erster Zersetzungspunkt $Q_{ber.}$	Erster Zersetzungspunkt $Q_{beob.}$	Zweiter Zersetzungspunkt $Q_{ber.}$	Zweiter Zersetzungspunkt $Q_{beob.}$
Jodblei	495°	$-7{,}7 \times 10^{-4}$	456 Kal.	446 Kal.	546 Kal.	446 Kal.
Chlorblei	608°	$-8{,}9 \times 10^{-4}$	755 „	757 „	— „	— „
„	634°	$-8{,}0 \times 10^{-4}$	— „	— „	915 „	757 „
Chlorsilber	560°	$-6{,}5 \times 10^{-4}$	298 „	281 „		
Bromsilber	597°	$-7{,}3 \times 10^{-4}$	252 „	252 „		
Jodsilber	646°	$-6{,}5 \times 10^{-4}$	203 „	182 „		

Die schlechte Uebereinstimmung beim Jodsilber liegt vermuthlich an der Unsicherheit der thermochemischen Daten. Bei wässerigen Lösungen von Bleibromid, Bleichlorid und Cadmiumchlorid stimmte der Temperaturkoeffizient bei dem zweiten, dem irreversiblen Zersetzungspunkt ebenfalls nicht mit der Helmholtz'schen Formel.

Bei der Elektrolyse des geschmolzenen Brombleis findet man, wie bei gesättigter Oxalsäurelösung, nach dem Zersetzungspunkt ein Fallen der Stromstärke mit steigender Spannung, mit dem eine grosse Zunahme des Widerstandes Hand in Hand geht. Vermuthlich bildet

das Brom an der Anode einen nichtleitenden Ueberzug, der, wie bei der Oxalsäurelösung die Anhäufung von Kohlensäure, wahrscheinlich die Widerstandserhöhung hervorruft. Diese Widerstandsänderung am Zersetzungspunkt lässt sich zur Bestimmung desselben verwerthen; er war bei 645° bei 0,22 Volt; wahrscheinlich ist dieser Werth aber zu niedrig, da die Verbindung des Broms mit der Anode depolarisirend wirkt. Dieselbe Methode (Widerstandsbestimmung) ergiebt die Zersetzungsspannung des festen Jodsilbers, welches leitet, zu 0,5 Volt. Weitere Messungen ergaben den zweiten irreversiblen Zersetzungspunkt von Chlorzink zu 1,505 Volt bei 467°, von Bromzink zu 1,21 Volt bei 504°. Kupferchlorid folgt dem Ohm'schen Gesetz; vielleicht wird es durch das Schmelzen zersetzt und dadurch unpolarisirbar.

Elektrolyse. Vorgänge an den Elektroden.

Gasabscheidung. — Die der elektromotorischen Kraft der Wasserstoffsauerstoffkette von 1,08 Volt entsprechende Zersetzungsspannung des Wassers wurde von Glaser nach der Nernst'schen Methode aufgefunden und der Umstand, dass dieser der Sauerstoffabscheidung entsprechende Werth bisher den Beobachtungen entgangen war, durch die ausserordentlich niedrige Konzentration der $\bar{\bar{O}}$-Ionen im Wasser erklärt, während der von Le Blanc u. A. gefundene Werth von 1,67 der Abscheidung von $O\bar{H}$-Ionen entspricht. Die alte Auffassung, dass diese Ueberspannung von 1,67 — 1,08 = ca. 0,6 Volt einer Verzögerung der Gasentwicklung zuzuschreiben ist, entbehrt aber insofern nicht ganz der Berechtigung, als thatsächlich bis zur sichtbaren Gasentwicklung noch eine Spannungserhöhung über 1,08 Volt nöthig ist. W. A. Caspari bestimmte nun in einer Arbeit Ueber elektrolytische Gasentwicklung[1] und Ueber Wasserstoffentwicklung[2] diese Ueberspannung an Elektroden aus verschiedenen Metallen. Die Elektroden wurden gegen eine Wasserstoffelektrode mit wachsender Spannung polarisirt, bis sichtbare Gasentwicklung eintrat; ist keine Ueberspannung nöthig, d. h. verläuft der Vorgang vollständig reversibel, so müssen die untersuchten Elektroden, wenn sie kathodisch polarisirt werden, schon bei einer ganz minimalen Spannung Gasentwicklung zeigen, wenn anodisch polarisirt, unmittelbar oberhalb 1,08 Volt. Folgende Tabelle enthält die „Ueberspannungen". Die Messungen wurden, wo nichts anderes gesagt ist, in normaler Schwefelsäure gemacht.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**. 88—97.
2) Zeitschr. f. Elektroch. **6**. 37—39, vorgetragen von A. Coehn.

Metall	Kathodisch	Anodisch
Pt platinirt	0,005	0,39
Au	0,02	0,59
Fe in NaOH	0,08	—
Pt polirt	0,09	0,62
Ag	0,15	—
Ni	0,21	—
Cu	0,23	—
Pd	0,46	0,39
Cd	0,48	—
Sn	0,53	—
Pb	0,64	—
Zn in zinkhaltiger Säure .	0,70	—
Hg	0,78	—
Cu amalgamirt	0,51	—
Pb "	0,54	—
Cd	0,68	—

Dass die Ueberspannung nicht der mechanischen Oberflächenbeschaffenheit zuzuschreiben ist, geht aus folgender Tabelle hervor:

Metall	blank	geätzt	elektrolytisch (schwammig)
Cu	0,228	—	0,234
Ag	0,152	0,145	0,138
Pb	0,641	0,631	0,628

Da die Reihenfolge der Metalle nicht mit der Spannungsreihe identisch ist, können Lokalströme nicht die alleinige Ursache sein. Ist die Wasserstoffentwicklung in Säuren durch Metalle ein reversibler Vorgang, so tritt sie nach der Formel

$$\frac{RT}{2} \ln \frac{C_m}{c_m} > RT \ln \frac{C_H}{c_H}$$

ein, wenn die linke Seite grösser ist als die rechte. C_m und C_H sind die Lösungstensionen, c_m und c_H die Ionenkonzentrationen von Metall resp. Wasserstoff. Bei den meisten Metallen ist aber der Vorgang irreversibel, so dass die Gleichung lautet:

$$\frac{RT}{2} \ln \frac{C_m}{c_m} > RT \ln \frac{C_H}{c_H} + \eta.$$

Reines Zink ist ein wasserzersetzendes Metall, doch löst es sich nicht in verdünnter Säure, weil η sehr gross ist. Ist c_H gross, so übersteigt der Werth des links stehenden Ausdruckes den rechts stehenden, d. h. in konzentrirter Lösung findet Wasserstoffentwicklung statt. Setzen wir aber wieder Zinksulfat hinzu, so nimmt der links

stehende Ausdruck ebenfalls ab, die Gasentwicklung hört auf. Es scheint, als ob die Löslichkeit des Wasserstoffes in den Metallen eine Hauptrolle spielt. Im Platin, dem Metall mit geringster Ueberspannung, löst sich Wasserstoff leicht. Andererseits ist bekannt, dass Wasserstoff im Eisen besonders löslich ist; es liess sich also voraussagen, dass Eisen einen sehr geringen Werth der Ueberspannung besitzen muss. In der That findet sich Eisen in seiner Wirksamkeit dem Platin sehr nahestehend. Dass Palladium vom Platin soweit entfernt ist, liegt offenbar daran, dass die Wasserstoffaufnahme durch Palladium einem anderen Vorgange als beim Platin, nämlich der Bildung einer Legirung entspricht. Bildung von Legirungen ändert aber die Zersetzungsspannung.

Weitere Untersuchungen mit Jod und Brom ergaben völlige Reversibilität der Abscheidung dieser beiden Anionogene. Auch Silber scheidet sich aus komplexen Salzen trotz der sehr niedrigen Silberionenkonzentration reversibel ab.

G. Fargetti[1] (Ozondarstellung durch Elektrolyse) fand, dass bei der Elektrolyse von Schwefelsäure (22° Bè) etwa 9 % des Gesammtsauerstoffes aus Ozon bestehen. Die Temperatur ist zwischen —2 und 17° ohne Einfluss.

Metallabscheidung. — In ihren Untersuchungen über die Elektrolyse des Kupfersulfats[2] haben Förster und Seidel eine Arbeit von Hübl[3] übersehen, deren eingehende Besprechung F. Förster in einer Arbeit: Einige Beobachtungen über Erscheinungen bei der Elektrolyse der Kupfersulfatlösungen[4] nachholt, an die er einige eigene Beobachtungen anschliesst. Die Beobachtungen Hübl's sind: Das Kathodenkupfer fällt aus schwach basischer oder neutraler Lösung grobkörnig und leicht brüchig aus, aus saurer dagegen in fein krystallinischer zäher Form. Das sandige oder schwammige Kupfer tritt bei um so niederer Stromdichte auf, je geringer die Konzentration der die Kathode bespülenden Kupferlösung wird, was durch Bewegen der Flüssigkeit während der Elektrolyse vermieden werden kann. Das schwammige Kupfer ist Kupferhydrür. Lenz beobachtete in festem, allerdings brüchigem Elektrolytkupfer 4,4 Volumina Gas, davon 77,3 % H, 8,4 % CO, 11,1 % CO_2

1) Il nuovo Cim. (4) **10**. 360—365.

2) Jahrb. **4**. 19.

3) Mittheil. aus dem k. u. k. Militärgeographischen Institut **6**. 51 (1886).

4) Zeitschr. f. Elektroch. **5**. 508—513.

und 3,2 % H_2O-Dampf. Hübl fand, dass die Festigkeit und Härte des Elektrolytkupfers unabhängig von der Badkonzentration mit der Stromdichte wuchsen, und bei 20proz. $CuSO_4$-Lösung mit 0,022—0,03 Amp./qcm ihren Höchstbetrag erlangten. Die Temperatur ist ebenfalls von grossem Einfluss. Dieser Umstand wurde vom Verfasser näher untersucht. Er fand, dass die Bruchzähigkeit wie die Reisszähigkeit mit der Temperatur wächst. Erstere hat ein Maximum bei einer Badtemperatur von 40°, um bei höherer Temperatur wieder zu fallen.

Der sich unter der Anode ansammelnde Anodenschlamm bestand bei gewöhnlicher Temperatur aus 60—70 % Cu, zum Theil in Gestalt von Cu_2O; bei 40°, wo er in erheblich geringerer Menge auftrat (0,24 % des aufgelösten Anodenkupfers gegen 0,74 % bei 20°), im Wesentlichen aus Silber, Blei, Bleisulfat und Antimonverbindungen. Bei noch höherer Temperatur (60°) nimmt der Anodenschlamm auf das Zwanzigfache zu und besteht grossentheils aus wohlausgebildeten Kupferkrystallen, die nicht aus der gewalzten Anode direkt stammen können, sondern durch Zerfall des dort gebildeten Cu_2SO_4 in $CuSO_4 + Cu$ entstanden zu sein scheinen.

Bekleidet man die Kathoden an der Stelle, wo sie die Flüssigkeitsoberfläche passiren, mit Kautschuk, um Korrosion zu vermeiden, so erhält man einen sehr glatten, feinkörnigen Kupferniederschlag, der jedoch brüchig ist. Die Ursache ist in den Spuren organischer Substanz zu suchen, die sich in der Flüssigkeit gelöst hat. Hübl hat die gleiche Beobachtung beschrieben.

F. Förster und O. Günther widerrufen in einer Arbeit: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Natur des Zinkschwamms[1] ihre im vorigen Jahre[2] geäusserte Hypothese, weil nach derselben in alkalischen Lösungen schwammfreies Zink erhalten werden müsste, sie aber bei späteren Versuchen gefunden haben, dass im Gegentheil Alkalität für die Schwammbildung ausserordentlich günstig ist, und zwar um so mehr, je grösser die Konzentration der Hydroxylionen in der Lösung ist. Eine weitere interessante aber unerklärte Erscheinung ist, dass eine mit geringem Ammoniaküberschuss versetzte fünfprozentige Zinkchloridlösung auch bei stundenlanger Elektrolyse schön graues, fein krystallinisches Zink ergiebt, während sehr viel Ammoniak Auftreten von grossen verzweigten Blättern und Nadeln verursacht, ähnlich dem elektrolytischen Zinn.

1) Zeitschr. f. Elektroch. **6**. 301—303.
2) Jahrb. 5. 185.

Palladium scheidet sich nach S. Cowper-Coles[1] am besten bei 25° aus einer Lösung ab, die etwa 0,62 % Palladiumammoniumchlorid, 1 % Ammoniumchlorid enthält. Spannung 4—5 Volt, Anodensubstanz Palladium oder Kohle.

Vanadium erhält man nach demselben[2] in fest haftender Form als silberweisses Metall durch 0,018—0,02 Amp./qcm und 1,88 Volt bei 82° aus einer Lösung, die durch Zusammenschmelzen von 1,75 Theilen Vanadinsäureanhydrid (V_2O_5) und 2 Theilen Natron, und Lösen der Schmelze in 160 Theilen Wasser und 32 Theilen Salzsäure erhalten ist.

Wolfram will L. A. Hallopeau[3] durch die Elektrolyse mit 3 Ampère und 15 Volt des auf 1000° erhitzten Lithiumperwolframats erhalten haben. A. Stavenhagen[4] erhielt dabei jedoch Krystalle von Lithium-Wolframbronze, in günstigster Ausbeute bei 3 Ampère und 4 Volt. Derselbe erhielt nach der Goldschmidt'schen Methode Wolfram, Molybdän und Uran, wenn er dem Gemisch von Aluminium und Oxyd flüssige Luft zusetzte.

Ueber galvanische Ausfällung von Legirungen des Eisens und verwandter Metalle und über das elektrochemische Verhalten dieser Metalle von H. W. Toepffer.[5] Um die Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen sich Legirungen abscheiden, hat Verfasser Lösungen, in denen einfache und Doppelsalze zweier an Ionenbeweglichkeit und Atomgewicht, sowie an sonstigen chemischen Eigenschaften möglichst gleicher Metalle in verschiedenem Mischungsverhältniss vorhanden sind, elektrolysirt. Es wurden Nickel- und Eisensalzmischungen, und zwar sowohl in Form einfacher Sulfate, wie als Ammoniumdoppelsulfate und Doppeloxalate, ferner Eisen- und Zink-, Kobalt- und Eisen-, Kobalt- und Nickel-, und Eisen- und Kupfersalze in verschiedenen Konzentrationen gemischt, und die prozentuale Zusammensetzung der bei verschiedenen Spannungen ausgefallenen Legirungen chemisch bestimmt.

Die Resultate der Arbeit sind zum Theil ganz andere, als man zunächst erwarten könnte. Denkt man sich zwei Metalle mit nahe gleichem Atomgewicht, also nahe gleicher Beweglichkeit ihrer Ionen, in einer Lösung, die in Bezug auf die Ionen beider von derselben Konzentration ist, so dass die beiden Salze an der Leitfähigkeit der

---

1) Eng. and Min. Journ. **68**. 5.
2) ib. **67**. 744. Chem. News **79**. 147—148.
3) Compt. rend. **127**. 755—756.
4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**. 3064.
5) Dissert. Breslau.

Lösung gleichen Antheil haben, und elektrolysirt bei verschiedenen Spannungen, von geringer Spannung zu höherer allmählich fortschreitend, so beginnt, wenn die Zersetzungsspannung des edleren Metalles überschritten wird, zunächst dieses sich allein auszuscheiden. Erreicht man dann die Zersetzungsspannung des unedleren Metalles, so fängt auch dieses an, sich mit auszuscheiden, und zwar sollte man denken, dass der Prozentsatz des unedleren Metalles zunächst niedrig ist und um so mehr zunimmt, je höher die Elektrolysirspannung ist, je mehr also der Unterschied der Ueberspannung über die Zersetzungsspannungen beider Metalle verschwindet. Bei gleicher Konzentration

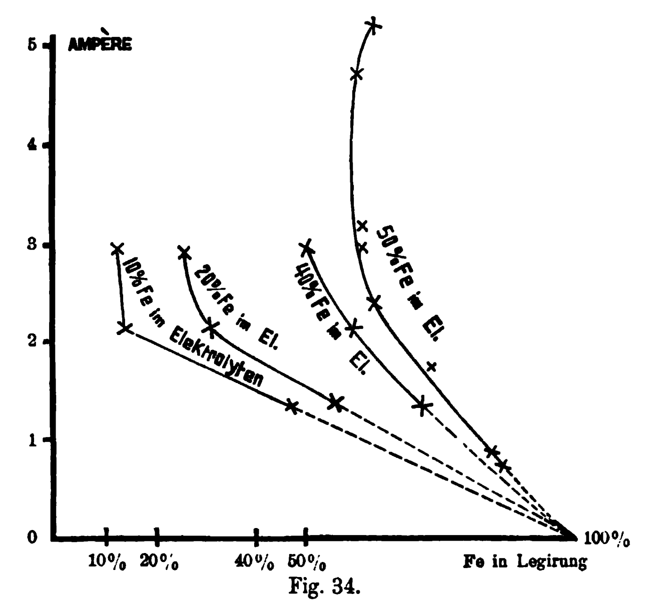


Fig. 34.

beider Salze kommt die Zusammensetzung zu einem aus den Lösungstensionen der Metalle zu berechnenden Werth. Die Resultate des Verfassers sind aber gerade entgegengesetzt.

Zunächst wurden Mischungen von Eisen- und Nickelsulfat untersucht; da hierbei aber eine starke Wasserstoffmitausscheidung stattfand und die Resultate qualitativ dieselben sind, als aus Doppelsalzen, sei auf die Einzelheiten nicht eingegangen. Im Allgemeinen fand sich, dass bei zunehmender Spannung der Eisengehalt in der niedergeschlagenen Legirung abnimmt, obgleich die Zersetzungsspannung des $FeSO_4$ um etwa 0,1 Volt höher liegt, als die des $NiSO_4$. Der Verlauf der Kurven zeigt sich besser an den Messungen der Ammoniumdoppelsalze. Fig. 34 giebt ein Bild der Verhältnisse. Auf der Abscisse sind die Prozente Eisen abgetragen, die in dem

Niederschlag erhalten wurden, auf der Ordinate die Stromstärken, bei denen die betreffende Legirung entstand. Die einzelnen Kurven (die extrapolirten Theile derselben sind punktirt) beziehen sich auf die verschiedenen Lösungen, deren Eisengehalt in Prozenten zum gesammten Metallgehalt dabei vermerkt ist. Man sieht auch hier wieder, dass das Metall, dessen Zersetzungsspannung höher ist, also Eisen, sich um so mehr abscheidet im Verhältniss zum anderen, je geringer die Stromstärke, also auch die Spannung ist. Und zwar verlaufen die Kurven so, als ob sie sich alle bei 0 Amp. und 100 % Fe treffen, als ob also bei einer Spannung, die eben über derjenigen des Nickels liegt und unterhalb derjenigen des Eisens, nur Eisen abgeschieden würde! Da zu den Versuchen sehr viel mehr Metall in der Lösung war, als niedergeschlagen wurde, auch bei mehreren Versuchen mit strömendem Elektrolyten gearbeitet wurde, so ist Einfluss der Konzentrationsänderung ausgeschlossen. Dasselbe Resultat qualitativ geben Versuche mit Doppeloxalaten.

Im weiteren wurden Versuche mit anderen Metallpaaren gemacht, zunächst die Sulfate der Metalle Zink und Eisen in Ammoniumoxalat gelöst. Die Zersetzungsspannung des Zinks ist 0,74 Volt (für H = 0), also 0,41 Volt höher als die des Eisens. Da dies Beispiel das krasseste ist, welches man sich denken kann, sei hier die betreffende Tabelle wiedergegeben. Die Versuche wurden mit Lösungen gemacht, die 27,9 g $FeSO_4$ und 28,8 g $ZnSO_4$ mit 200 g $(NH_4)_2C_2O_4$ in 3 Litern enthielten, d. h. 50 % Zn in Bezug auf das gesammte gelöste Metall äquivalent gerechnet. Die erste Kolumne enthält die Zinkmenge, die niedergeschlagen wurde, in Prozenten des Gesammtniederschlags, die zweite die Stromstärke:

Zn	Amp.
72,6 %	6
78,8 „	3
80,6 „	2
83,7 „	2
86,3 „	1
88,9 „	0,5.

Auch hier verläuft die Kurve, wenn auch lange nicht so ostentativ wie in Fig. 34, so, als ob bei 0 Amp. nur Zink ausgeschieden würde. In Wirklichkeit ist das natürlich unmöglich, die Kurven müssen also, wenn anders die Messungen des Verfassers richtig sind, bei noch niedrigeren Spannungen, wie der Verfasser sie anwandte, umkehren und bei 100 % Fe und einer Stromstärke, die der Zersetzungsspannung des unedlen Metalles entspricht, zusammentreffen.

Kobalt und Eisen; Sulfate in Ammoniumoxalat. Auch hier fällt das unedlere Metall, wie bei den bisherigen Versuchen, in grösserem Prozentsatz aus, als dem der ursprünglichen Lösung entspricht. Doch ändert sich hier der Prozentgehalt nicht mit der Stromstärke, auch sind die Werthe unregelmässig.

Fe in Lösung	Fe im Niederschlag	Amp.
10 %	ca. 13 %	0,2—4,2
50 „	„ 63 „	0,2—4,0.

Kobalt und Nickel. Kobalt wird bevorzugt.

Co in Lösung	Co im Niederschlag	Amp.
50 %	55,6 %	2,7
50 „	71,35 „	0,6
50 „	82,5 „	0,2.

Eisen und Kupfer ergaben keine Legirungen, sondern schlugen sich einzeln nieder.

Der fernere Theil der Arbeit enthält theoretische Betrachtungen der Resultate, Messung elektromotorischer Kräfte von Eisen, Kobalt und Nickel, sowie von Zersetzungsspannungen. Die theoretischen Betrachtungen erfolgen an der Hand der Spannungsreihe der Metalle, die S. 8 dieses Jahrbuches mitgetheilt ist. Aus den obigen Versuchen muss zunächst geschlossen werden, dass die Elektroaffinität (der Edelgrad) der Metalle für die Ausscheidung aus gemischten Lösungen von ausschlaggebender Bedeutung ist, und zwar in dem Sinne, dass bei kleineren Stromdichten das unedlere Metall vorzugsweise niedergeschlagen wird. Verfasser geht von der falschen Voraussetzung aus, dass bei genügend hoher Spannung die Legirung im Verhältniss der Konzentration in der Lösung ausfallen müsste; es wäre also anzunehmen, dass in den Lösungen die edleren Metalle in viel kleineren Konzentrationen vorhanden sind, als dem Mischungsverhältniss entspricht, dass sie also entweder schwächer dissociirt oder im Verband eines komplexen Anions vorhanden sind. Die Neigung zur Komplexsalzbildung steht nun nach Abegg-Bodländer mit der Elektroaffinität in engstem Zusammenhang, und zwar in dem Sinne, dass, je edler das Metall, d. h. je geringer seine Elektroaffinität ist, desto mehr es zu Komplexbildung neigt. Daraus ist zu schliessen, dass Nickel als das edlere Metall zu betrachten ist. Ebenso ergiebt sich, dass Eisen edler ist als Zink, ebenso Nickel. Eisen und Kobalt scheinen gleiche Komplexbildung zu haben. Es ist aber die Zersetzungsspannung kein genaues Maass für die Elektroaffinität, wie z. B. Nickel seiner geringeren Oxydationsfähigkeit nach edler als Eisen erscheint, was auch seiner geringeren

Fähigkeit, die Anzahl der Ladungen zu verändern, entspricht. Bei dem Versuch mit den einfachen Sulfaten, denen Säure zugegeben war, um den Niederschlag überhaupt zu ermöglichen, wird angenommen, dass Bildung einer komplexen Säure stattfindet. Jedenfalls lässt sich aber der Konvergenzpunkt bei 100 % des unedlen Metalles auf keinen Fall hierdurch erklären. (In Wirklichkeit müssten die Metalle im Verhältniss ihrer Lösungstensionen ausfallen, wenn die Konzentration ihrer Ionen gleich ist. Diese Berichtigung hat aber nur den Effekt, dass die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit noch unverständlicher werden.)

Die Messungen der elektromotorischen Kräfte, die ebenfalls anomale Werthe hätten ergeben müssen, wenn das edlere Metall in komplexen Ionen vorhanden ist, stützen den Erklärungsversuch des Verfassers nicht. Sie fielen ganz der Nernst'schen Formel gemäss aus. Die Lösungen enthielten alle 9,3 g Metallsulfat.

$+ Ni \mid NiSO_4 - CoSO_4 \mid Co -$ = 0,26 Volt,
$+ Co \mid CoSO_4 - FeSO_4 \mid Fe -$ = 0,13 „
$+ Ni \mid NiSO_4 - FeSO_4 \mid Fe -$ = 0,40 „
$+ Ni \mid NiC_2O_4 - CoC_2O_4 \mid Co -$ = 0,25 „
$+ Co \mid CoC_2O_4 - FeC_2O_4 \mid Fe -$ = 0,21 „
$+ Ni \mid NiC_2O_4 - FeC_2O_4 \mid Fe -$ = 0,41 „
$+ Ni \mid Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 - Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \mid Co -$ = 0,19 „
$+ Co \mid Co(NH_4)_2(SO_4)_2 - Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \mid Fe -$ = 0,18 „
$+ Ni \mid Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 - Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \mid Fe -$ = 0,36 „

Man sieht, dass das Nickel das elektronegativste Metall ist, d. h. das edelste, und Kobalt und Eisen folgen, dass ferner Kobalt dem Eisen viel näher steht als dem Nickel, entgegen der S. 8 mitgetheilten Spannungsreihe. Deshalb wurden auch noch die Zersetzungsspannungen nach der Nernst'schen Methode gemessen und gefunden, dass die Zersetzungsspannung von $NiSO_4$ = 1,34, von $CoSO_4$ = 1,44 und von $FeSO_4$ = 1,24 Volt ist. Hier scheint sich die Spannungsreihe wieder umzukehren. Verfasser fand aber, dass die Kurvenbiegung, die der Abscheidung des Wasserstoffs aus einer Ferrosalzlösung entspricht, erheblich zu niedrig liegt, so dass anzunehmen ist, dass durch die reduzirende Wirkung des Ferrosalzes das Potential der grossen Sauerstoffelektrode herabgedrückt wird. Dasselbe wird aber auch bei Kobalt, allerdings in kleinerem Maassstabe, der Fall sein. Unter Berücksichtigung dieses findet Verfasser als die wahrscheinlichen Werthe

Ni = + 0,2 Volt,
Co = + 0,45 „
Fe = + 0,6 „

Vorgänge an der Anode. — Der Widerstand, den Aluminiumanoden dem elektrischen Strom entgegensetzen, auf welchem die Gleichrichtung von Wechselströmen nach Grätz beruht[1] und der durch Entstehung einer isolirenden Oxydhaut erklärt werden muss, wurde von E. Lecher[2] experimentellen Untersuchungen unterzogen, die jedoch nicht viel Neues bieten. Temperaturmessungen ergaben, dass in der Nähe des Aluminiums als Anode Erwärmung bis 105° auftrat, dass die Temperatur bei Umkehrung des Stromes aber sofort wieder sank.

Dasselbe Thema wird von K. Norden in einer Arbeit Ueber den Vorgang an der Aluminiumanode[3] behandelt, der nach eingehender Durchsprache der betr. Litteratur die chemische Zusammensetzung der Oxydhaut zu bestimmen sucht. Wird das mit der Oxydhaut bedeckte Aluminium durch Kommutiren des Stroms zur Kathode gemacht, so wird die Haut nicht reduzirt, sondern hebt sich von dem Metall ab und wird durch erneute anodische Polarisation und Bildung einer neuen Haut abgestossen, so dass es auf diese Weise gelingt, genügend Material zu sammeln. Reduktion der Haut hätte ein Minus an Wasserstoff im Vergleich zu der durch das Faraday'sche Gesetz geforderten Menge ergeben müssen, es ergab sich im Gegentheil zu viel Wasserstoff. Um dies aufzuklären, wurden Aluminiumdrähte mit verschiedenen Stromstärken abwechselnd anodisch und kathodisch polarisirt, die Strommenge gemessen, die Gase aufgefangen und analysirt, ferner die Polarisation gegen eine unpolarisirbare Elektrode (Zinkamalgam in Zinksulfat) bestimmt, und die Menge und Zusammensetzung der abgefallenen Häute ermittelt. Elektrolyt war Schwefelsäure. Die Analyse der Haut ergab $Al_2O_3 = 69{,}8\%$, $SO_3 = 13{,}2\%$, $H_2O = 14{,}8\%$ und $SiO_2 = 2{,}2\%$, was darauf hindeutet, dass sie im wesentlichen aus basischem Aluminiumsulfat, Aluminiumhydroxyd und etwa 9% metallischem Aluminium zusammengesetzt ist. Dem Plus an Wasserstoffabscheidung entsprach ein äquivalentes Plus an Sauerstoff, und beide entstammen einer rein chemischen Reaktion und zwar der Auflösung der mit der Haut gleichzeitig abgerissenen Aluminiumflitterchen in der Schwefelsäure zu Aluminiumsulfat; dieser Vorgang findet nur am anodisch polarisirten Aluminium statt. Die Zeit, bis sich die Haut gebildet hat, ist sehr klein, weniger als $^1/_6$ Sek.; Beetz' Auffassung, dass zunächst Alu-

1) Jahrb. 4. 211.

2) Ber. d. Kais. Ak. d. Wiss. in Wien; Math.-Naturw. Klasse 107. Abth. II 740—749 (1898).

3) Zeitschr. f. Elektroch. 6. 159—168 u. 188—202.

minium vom Strom aufgelöst wird und diese Lösung erst allmählich mit dem Wachsen der Oxydhaut aufhört, kann nicht den Thatsachen entsprechen, weil die Menge des entwickelten Sauerstoffs im Anfang grösser ist als später. Verfasser kommt zu folgender Erklärung des Vorganges:

Der bei der Schwefelsäurezersetzung sekundär abgeschiedene Sauerstoff erzeugt auf dem Aluminium der Anode, unter Mitwirkung des Wassers aus dem Elektrolyten, eine Schicht von $Al_2(OH)_6$. Diese wird im Anfang von der umgebenden Schwefelsäure rein chemisch aufgelöst; sobald sich aber in Folge hiervon um die Anode herum eine Lösung von Aluminiumsulfat angesammelt hat, wirkt nur noch diese auf die Oberfläche des Ueberzuges ein und bildet sie nach der Gleichung:

$$Al_2(OH)_6 + 2\,Al_2 \cdot 3SO_4 = Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 2(Al_2O_3 \cdot 3SO_3)$$
$$= 3(Al_2O_3, 2SO_3 + H_2O)$$

zu basischem Sulfat um. Dies Salz wird wiederum von der Schwefelsäure zersetzt:

$$3(Al_2O_3, 2SO_3) + 3H_2SO_4 = 3(Al_2O_3, 3SO_3) + 3H_2O,$$

so dass bei dem ganzen Prozess ein Molekül Aluminiumsulfat gewonnen ist, welches mit den vorigen zusammen auf neues Hydroxyd der Haut einwirken kann. Auf alle Stellen der Anode, wo durch Auflösung der Schicht eine Fläche von metallischem Aluminium freigelegt wird, stürzen sich momentan die elektrisch geladenen Sauerstoffatome, um dort unter Abgabe ihrer Ladung, d. h. unter Stromleitung, theils gasförmig zu entweichen, theils neue Hydroxydschichten zu erzeugen, an denen sich das alte Spiel wiederholen kann. Das auf solche Weise rein chemisch aufgelöste $Al_2(OH)_6$ ist also trotzdem als ein Theil der Stromarbeit in Rechnung zu setzen, weil seine Bildung aus dem Al eben durch die oxydirende Wirkung des Stromes zu stande gekommen war.

Nach G. Arth (Ueber die Auflösung einer Eisenanode in einer Lösung von Natriumacetat und Essigsäure)[1] löst sich reines Eisen als Anode in einer Lösung von 50 g Na-Acetat und 50 g Eisessig in 1 l Wasser auf und zwar bei geringer Stromstärke als zweiwerthiges, bei grösserer als dreiwerthiges Element.

Beiträge zur Kenntniss und zur Darstellung von Wismuthsuperoxyden lieferte C. Deichler[2]. Die Darstellung durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von Wismuthoxyd (Bi_2O_3) in

1) Bull. Soc. chim. Paris (3) **21**. 766—768.

2) Dissert. Berlin. Eingehendes Referat Zeitschr. f. Elektroch. **5**. 517—521.

Kalilauge verschiedener Konzentration (Natronlauge giebt keine einheitliche Produkte) wurde durch Elektrolyse derselben in einer Platinschale als Anode ersetzt. Die Kathode war durch Pergamentpapier abgeschlossen. Wismuthoxyd in 1,42 bis 1,48prozentiger Kalilauge, der Kaliumchlorid zugesetzt war, ergab einen festen Beschlag von dunkelrother Farbe an der Schale, während das Wismuthoxyd in der Lauge verschwand. Gereinigt zeigte es die Zusammensetzung des Kaliumbismutats ($KBiO_3$). Kocht man dasselbe mit konzentrirter Salpetersäure kurze Zeit, so wird ihm das Kalium entzogen, und es resultirt nach Waschen und Abschlämmen des dabei sich theilweise bildenden $Bi_2O_4 2H_2O$ eine Substanz, die zu 95 % aus $HBiO_3$ besteht. Hierbei wurde die Beobachtung gemacht, dass die Wismuthsäure in drei verschieden gefärbten Modifikationen existirt, ähnlich dem in zwei Modifikationen existirenden Quecksilberoxyd, die eine ziegelroth, wenn auf 300° erhitzt, die andere goldgelb, wenn wieder erkaltet, die dritte schmutzig gelbweiss, wenn letztere Modifikation dem Sonnenlicht ausgesetzt wird; die dritte Modifikation entsteht auch, wenn man über 300°, etwa bis 450° erhitzt. Die günstigsten Bedingungen zur Darstellung des wismuthsauren Kaliums sind folgende: Auf je 10 g Wismuthoxyd kommen 150 g Kalilauge vom spezifischen Gewicht 1,42 bis 1,45 und 15 g Kaliumchlorid. Die günstigste Temperatur ist einige Grade unter dem Siedepunkt der Lauge. Man elektrolysirt unter öfterem Umrühren bei einer Stromdichte $D_K = 200$ bis 300 Ampère (pro Quadratmeter), bis der grösste Theil des suspendirten Oxydes sich niedergeschlagen hat. Man kann, ohne den Niederschlag abzulösen, in derselben Schale bei frischer Beschickung eine zweite Elektrolyse ansetzen, wobei man erst kalt elektrolysirt und dann allmählich erwärmt, und so eine feste kompakte Schicht von mehreren Millimeter Stärke und 20—30 g Gewicht erhalten. Die Stromausbeute betrug 90—96 %. Man kann in 1/2 Stunde mit 2—3 Ampère 10 g Bi_2O_3 fast völlig in Kaliumbismutat umwandeln. Zu viel Chlorkaliumzusatz veranlasst eine additionelle Verbindung von Chlor und Bismutat von blauschwarzer Farbe, die aber durch Waschen mit Wasser zerstört wird. Die Stromdichte ist von keinem prinzipiellen Einfluss (200—300 Amp./qm), zu starke Stromdichte jedoch giebt schwammigen Niederschlag. Das spezifische Gewicht der Lauge darf zwischen 1,8 und 1,5 schwanken, stärkere Laugen geben geringere Ausbeute. Bei Anwendung schwächerer Lauge, von ca. 1,37 abwärts, ergiebt sich ebenfalls $KBiO_3$ als Schalenbeschlag, doch färbt sich die Lösung braun, und enthält nach der Elektrolyse Wismuthtetroxyd (Bi_2O_4), das sich durch Digeriren mit verdünnter Salpeter-

säure oder Waschen mit Eisessig isoliren lässt. Bei Anwendung noch schwächerer Kalilauge, z. B. vom spez. Gew. 1,05, entsteht kein Schalenbeschlag, doch wandelt sich das Wismuthoxyd zum Theil in Tetroxyd um. Kalte Lauge ergiebt kein Resultat.

Elektrolyse von Wismuthtartrat mit einer Stromdichte von 0,01 Amp./qcm ergab einen schwarzbraunen Niederschlag, der sich als das Anhydrid Bi_2O_4 erwies. Auffallend ist, dass je höher die Stromdichte, desto sauerstoffärmer das an der Anode ausgeschiedene Produkt ist, entgegengesetzt der in anderen Fällen beobachteten stärkeren Oxydation durch höhere Stromdichten. Salpetersaures Wismuth ergiebt einen Niederschlag von Bi_2O_4, der zuerst in Form Nobili'scher Ringe auftritt und allmählich braun mit prachtvollem Bronceglanz wird. Das gleiche ergab schwefelsaure und essigsaure Lösung des Wismuthoxyds, milchsaure Lösung ergab keinen Niederschlag.

Vorgänge im Elektrolyten. — Eine der technisch wichtigsten Anwendungen des elektrischen Stromes zur Darstellung von Chemikalien ist die Elektrolyse der Alkalichloride. Es sind in dem Berichtsjahre zur Klärung der Vorgänge bei der Elektrolyse derselben eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht worden, und mag die Wichtigkeit dieses Themas eine kurze Rekapitulation der bis 1898 veröffentlichten Arbeiten, soweit sie nicht in diesem Jahrbuch eingehend besprochen sind, begründen.

Die erste vollständigere Untersuchung über diesen Gegenstand wurde 1889 von Fogh auf Veranlassung Hempels gemacht.[1] Fogh fand, dass in einer durch ein Diaphragma geteilten Zelle Wasserstoff und Chlor entwickelt wurde, in einer ungetrennten Zelle jedoch dieselben Stoffe sich bildeten, die durch Einwirkung von Chlor auf eine Aetzalkalilösung entstehen, nämlich Hypochlorit und Chlorat. Da das Hypochlorit im Laufe der weiteren Elektrolyse zu Chlorat oxydirt wird, kann es nicht in grösseren Mengen entstehen, wie ja auch schon beim Eindampfen einer Lösung des im festen Zustande nicht bekannten Kaliumhypochlorits dasselbe nach der Gleichung

$$3KClO = KClO_3 + 2KCl + 180000 \text{ cal}$$

zerfällt. Die Menge des Chlorats nimmt aber dauernd zu, so dass man es in beliebiger Menge gewinnen kann. Doch ist die Bildung von Chlorsauerstoffsalzen nicht der nach dem Faraday'schen Gesetz geforderten Menge gleich, und zwar beruht dies zum Theil auf der Reduktionswirkung des entstehenden Wasserstoffs, theils auf einer

1) Dissertation Jena 1889.



Elektrolyse des Hypochlorits, d. h. Sauerstoffentwicklung. Da im weiteren Verlauf der Elektrolyse die Sauerstoffentwicklung nicht zunimmt, wenn auch der Chloratgehalt bedeutend wächst, so ist anzunehmen, dass letzteres an der Elektrolyse nur sehr wenig, vielleicht gar nicht theilnimmt.

Dieser Untersuchung folgen zunächst 1894 die Arbeiten von Oettel und von Häusermann und Naschold, die in diesem Jahrbuch **1**. 201 und 202 besprochen sind. In demselben Jahre veröffentlichte Oettel eine weitere Untersuchung, deren Ergebnisse Jahrb. **1**. 203 wiedergegeben sind. Er elektrolysirte 20prozentige KCl-Lösungen zwei Stunden lang und stellte den Einfluss von Alkalität, Temperatur und Stromdichte auf die Ausbeute von Chlorsauerstoffsalzen fest. Im Anfang der Versuche war die Ausbeute eine recht hohe, oft fast theoretisch, um aber in Folge von Reduktion durch den Wasserstoff und von Elektrolyse des Hypochlorits asymptotisch nach einem Grenzwerth hin zu fallen. In den Fällen, wo viel Hypochlorit gebildet wurde, z. B. in neutraler Lösung, bei niedriger Temperatur und geringer Kathodenstromdichte nahm die Reduktion mit der Zeit grosse Dimensionen an. Folgender bei Zimmertemperatur mit 4,2 Volt und 0,141 Amp./qcm angestellter Versuch ist für den Verlauf typisch.

Minuten	Ausbeute an wirksamem Chlor %	Wasser-zersetzung %	Reduktion %
10	90,08	1,47	8,45
20	78,91	2,12	18,97
30	71,79	3,55	24,66
45	63,11	2,71	34,18
75	42,27	6,46	51,27
105	30,00	15,29	54,71
120	29,76	14,29	55,95

Die Reduktion wurde durch den in den aufgefangenen Zersetzungsgasen fehlenden Wasserstoff, die Wasserzersetzung durch den erhaltenen Sauerstoff ermittelt. Die Gesammtausbeute wurde graphisch integrirt und das in der Endlauge vorhandene wirksame Chlor bestimmt. Eine weitere Tabelle stellt die Jahrb. **1**. 202 mitgetheilten Gesammtergebnisse übersichtlich zusammen. Die fettgedruckte Zahl bedeutet die mittlere Gesammtausbeute an wirksamem Sauerstoff, von den dahinter stehenden Zahlen die obere das Hypochlorit, die untere das Chlorat in Prozenten der Gesammtausbeute.

Sromdichte Amp./qcm	t^0	20 proz. KCl-Lösung neutral	$+1\%$ KOH	$+4\%$ KOH
D_A=0,146	15—20°	**51,4** $\frac{82,9}{17,1}$	**65,5** $\frac{48,6}{51,4}$	**61,6** $\frac{4,9}{95,1}$
D_K=0,146	70—80°	**46,5** $\frac{58,0}{42,0}$	**59,5** $\frac{2,9}{97,1}$	**54,4** $\frac{1,8}{98,2}$
D_A=0,0146 . . .	15—20°	**52,8** $\frac{43,6}{56,4}$	**64,1** $\frac{2,9}{97,1}$	**58,9** $\frac{1,2}{98,8}$
D_K=0,146	70—80°	**53,7** $\frac{27,5}{72,5}$	**43,0** $\frac{7,6}{92,4}$	**32,7** $\frac{13.2}{86 8}$
D_A=0,146	15—20°	**17,4** $\frac{76,9}{23,1}$	**35,4** $\frac{17,2}{82,8}$	**54,8** $\frac{0,5}{99,5}$
D_K=0,0146 . . .	70—80°	**23,1** $\frac{44,1}{55,9}$	**54,2** $\frac{0,6}{99,4}$	**52,5** $\frac{0,2}{99,8}$

Schoop[1] fand bei der Chlorcalciumelektrolyse ähnliches: zu grosse Stromdichte schadet der Chloratausbeute. Weitere Arbeiten, die für die Theorie der Chloridelektrolyse unwesentlich sind, sind von Tommasi[2], Hurter und Zahorsky[3] und von Vaubel[4] veröffentlicht. Theoretische Betrachtungen enthalten die Arbeiten von Wohlwill[5] über die Elektrolyse von Chlornatrium und Haber und Grindberg[6] über die Elektrolyse von Salzsäure.

Diese und oben erwähnte Arbeit von Oettel werden von Förster[7] in einer im Berichtsjahre erschienenen Arbeit eingehend besprochen. Die Reduktionswirkung erstreckt sich, wie Oettel zeigte, nicht auf das Chlorat, das Hypochlorit ist also als alleiniger Urheber der von Oettel gasanalytisch bestimmten Stromverluste bei der Elektrolyse neutraler Alkalichloridlösungen anzusehen. Die Chloratbildung ist rein sekundärer Natur, ihre Ursache ist Zusammentreffen des überschüssigen Chlors mit Hypochlorit. Wird aber die Lösung 0,2—0,3 normal alkalisch gemacht (0,05—0,1 normale Alkalität bleibt fast wirkungslos), so bildet sich nach Oettels Annahme das Chlorat durch einen anodischen Vorgang ohne Vermittlung des Hypochlorits, welches

1) Jahrb. **2**. 242.
2) ib. **4**. 90.
3) ib. **4**. 92.
4) ib. **5**. 406.
5) ib. **5**. 189.
6) ib. **5**. 197.
7) Zeitschr. f. anorg. Chem. **22**. 1—32.

hier nur in sehr geringen Mengen entsteht. Allerdings gehen dann 30 % der Stromarbeit durch Sauerstoffentwicklung verloren. Haber und Grindberg haben bei der Elektrolyse der Salzsäure, wie Jahrb. 5. l. c. eingehend mitgetheilt ist, gefunden, dass je verdünnter die Säure ist, desto mehr Hydroxylionen an der Entladung theilnehmen, wobei sie nach der Gleichung

$$6 \oplus + \overline{Cl} + 5\overline{OH} = HClO_3 + 2H_2O$$

Hypochlorit bilden. Wie die Reaktionen

$$2 \oplus + H\overline{SO}_4 + H\overline{SO}_4 = H_2S_2O_8 \quad \text{und}$$
$$2 \oplus + K\overline{CO}_3 + K\overline{CO}_3 = K_2C_2O_6,$$

wird auch die Chlorsäurebildung durch Erhöhung der Temperatur beschränkt, und ist wie sie an glatten Platinanoden erheblich reichlicher, als an platinirten, wodurch Habers Ansicht gestützt wird. Haber nimmt an, dass bei den Oettel'schen Versuchen in alkalischer Lösung der Vorgang ganz analog ist. In neutraler Lösung verschieben sich aber die Verhältnisse, hier ist die starke Hypochloritbildung in Betracht zu ziehen. Haber will auch hier die Chloratbildung als eine primäre Reaktion betrachten. Gleich nach Beginn der Elektrolyse entsteht durch das entweichende Chlor freies Alkali; ist dieses so konzentrirt, dass das Entladungsverhältniss $\overline{Cl} : \overline{OH} = 1:1$ ist, so bildet sich nach Haber Hypochlorit nach der Formel

$$2 \oplus + \overline{HO} + \overline{Cl} = HOCl,$$

steigt die Alkalität, so werden sich die Entladungsprozente zu Gunsten des leichter zu entladenden $\overline{OH}$ verschieben, und bald wird das Verhältniss $\overline{OH} : Cl > 5:1$ sein, dass also Chlorat entstehen kann. Bis zu diesem Punkt muss Hypochlorit neben Chlorat entstehen, später jedoch entsteht fast ausschliesslich letzteres. Dem Schluss Habers, dass Hypochlorit und Chlorat im wesentlichen primär entstehen, schliesst sich Förster nicht an. Die Chlorentwicklung bei der Elektrolyse ist eine so schwache, dass die Alkalität kaum über 0,3 normal steigen kann, und so geringe Alkalität hat, wie oben erwähnt, keinen Einfluss auf die Chloratbildung.

Die Annahme Habers, dass bei erhöhter Temperatur die Bildung der aus viel Ionen entstehenden Salze zu Gunsten der aus wenig entstehenden zurückgedrängt wird, ist ebenfalls unzutreffend, denn bei höheren Temperaturen entsteht mehr Chlorat. Auch die Versuche von Förster und Bischof[1] bekräftigen Habers Hypothese nicht, denn dort war trotz der durch das Ausfallen des Kalk-

1) Jahrb. 5. 186.

hydrats bedingten schwachen Alkalität die Hypochloritbildung sehr gering, die Chloratbildung dagegen erheblich, bis zu 90 % der theoretischen. Auch nach Unterbrechung des Stromes entstand noch auf Kosten des Hypochlorits und des ausgefallenen Kalks Chlorat, wodurch die rein chemische Bildung des letzteren erwiesen erscheint. Die Resultate bestätigte Oettel[1] und führte die Chloratbildung auf zwei getrennte Vorgänge zurück. Diese scharfe Trennung fand aber bei der Untersuchung von Wohlwill (l. c.) keine Berücksichtigung.

Wohlwill kommt zu dem Schluss, dass das Hypochlorit sekundär durch Einwirkung des Chlors auf das Alkalihydrat entsteht, dass das Chlorat aber primär durch gleichzeitige Entladung der Hypochlorit- und Hydroxylionen nach der Gleichung

$$2\,Cl\overline{O} + \overline{OH} + 2\oplus = ClO_3H + \overline{Cl}$$

entsteht. Förster schliesst sich dieser Gleichung nicht unbedingt an, und stellt folgende Sätze auf: 1. Das Hypochlorit entsteht im Wesentlichen sekundär durch Umsetzung des an der Anode abgeschiedenen freien Chlors mit dem in der Lösung sich bildenden bezw. von vornherein vorhandenen Alkalihydrat. 2. Das Hypochlorit kann in alkalischer Lösung durch einen primären Anodenvorgang zu Chlorat oxydirt werden. 3. Ohne Dazwischenkunft von Hypochlorit können, wie bei der elektrolytischen Bildung der Chlorsäure aus verdünnter Salzsäure, durch einen anodischen Vorgang Chlorionen zu Chlorationen oxydirt werden. Zum Verständniss der weiteren Erörterungen des Verfassers sollen zunächst die von ihm und seinen Schülern im Berichtsjahre veröffentlichten Arbeiten besprochen werden.

Zunächst haben Förster und Jorre[2] eine ausgedehnte Arbeit veröffentlicht: Ueber die rein chemischen Beziehungen von Hypochloriten und Chloraten. Schon Gay Lussac[3] und später Lunge und Landolt[4] haben gezeigt, dass die Chloratbildung nicht, wie allgemein angenommen wurde, und auch jetzt noch in den Lehrbüchern verbreitet ist, in warmer Lösung nach der Formel

$$6\,MeOH + 3\,Cl_2 = MeO_3Cl + 5\,MeCl + 3\,H_2O$$

verläuft, sondern dass in warmer und kalter Lösung nur Hypochlorit entsteht nach der Formel

$$2\,MeOH + Cl_2 = MeCl + MeOCl + H_2O.$$

Erhitzt man diese Lösung jedoch auf 90° und mehr, so wandelt sich

1) Jahrb. **5**. 186.

2) Journ. f. prakt. Chem. (2) **59**. 53—101.

3) Ann. d. Chem. **43**. 153.

4) Chem. Indust. **1885**. 344.

das Hypochlorit, besonders in konzentrirter Lösung, sekundär in Chlorat um. Der Vorgang geht auch in alkalischer Lösung vor sich, jedoch nicht ohne Sauerstoffentwicklung. Ist aber Chlor im Geringsten im Ueberschuss, so findet auch bei niederen Temperaturen eine schnelle und völlige Umwandlung in Chlorat statt. Verfasser nehmen an, dass vielleicht durch den Chlorüberschuss unterchlorige Säure entsteht und diese ihre eigenen Salze zu Chloraten oxydirt nach der Formel

$$2\,HClO + \overline{ClO} = \overline{ClO_3} + 2\,\overset{+}{H} + 2\,\overline{Cl}$$

und

$$3\,HClO + \overline{Cl} = \overline{ClO_3} + 3\,\overset{+}{H} + 3\,\overline{Cl}.$$

Dabei geht die wenig dissociirte unterchlorige Säure in die stärkere Salzsäure über, die wiederum die Hypochlorite zu Chloriden zersetzt, und so den Prozess fortsetzt. Ist nicht genug Hypochlorit vorhanden, so zersetzt die Salzsäure dieses wieder nach der Formel

$$\overset{+}{H} + \overline{Cl} + HOCl = H_2O + Cl_2.$$

Die Oxydationswirkung der unterchlorigen Säure braucht eine gewisse Zeit, und die Geschwindigkeit wächst schnell mit der Temperatur, nimmt dagegen schnell ab mit der Konzentration des Hypochloritsauerstoffs, und hört bei etwa 0,1 g Hypochlorit in 100 ccm fast ganz auf.

Hierzu bemerkt Bredig[1], dass bei Untersuchungen über die chemische Dynamik des Chloratprozesses eine Hydrolyse des Hypochlorits gefunden wurde, die aber bei Natriumhypochlorit ausserordentlich gering ist, und dass man einen ganz enormen Einfluss der unterchlorigen Säure auf die Chloratbildung annehmen muss.

E. Müller[2] untersuchte die Wirkung eines Säurezusatzes auf die Chloratbildung. Nach Förster ist die Chloratbildung ein Oxydationsvorgang, den die unterchlorige Säure auf ihre Salze ausübt. Deshalb wurden Versuche mit andern Oxydationsmitteln gemacht, und zwar mit Essigsäure, Schwefelsäure und Chromsäure. Es zeigte sich, dass die rein chemische Chloratbildung durch Säure stark beschleunigt wurde, besonders durch Chromsäure. Bei der elektrolytischen Chloratbildung aus einer 30prozentigen Natriumchloridlösung stieg die Ausbeute durch Zusatz von Chromsäure (0,18 % K_2CrO_4) von 33,8 auf 69,6 %, während die durch Reduktion bedingten Verluste von 54 % auf etwa 2,5 % heruntergingen, doch

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 6. 23.
2) ib. 5. 469—473.

war damit wider Erwarten nicht eine geringere Hypochloritausbeute in der Endlauge verbunden. Es ist also der Schluss von Förster, dass durch Säurezusatz die Oxydation des Hypochlorits an sich beschleunigt wird, nicht mit diesem Befund zu vereinbaren. Die Verminderung der Reduktionsverluste durch den nascirenden Wasserstoff muss auf irgend eine andere Weise von der Chromsäure bewirkt werden. Dieselbe Wirkung hat die Chromsäure bei der Elektrolyse der Jodide und Bromide, die ohne sie nach den Versuchen von Pauli[1] und von Förster und Mewes[2] geringe Ausbeuten geben, da die Sauerstoffhalogensalze derselben durch den Strom wieder stark reduzirt werden. In 100 ccm Lösung mit 20 g KJ, 1 g KOH und 0,18 K_2CrO_4 wurde bei 40° C. mit einer Stromdichte von 0,1 Amp./qcm, 3,3—3,7 Volt in etwa 19 Stunden eine 97prozentige Ausbeute an Jodat, in 100 ccm Lösung mit 20 g KBr, und 0,18 g K_2CrO_4 bei 32—36° C., derselben Stromdichte und 2,5—4,1 Volt in 26 Stunden etwa 94prozentige Ausbeute an Bromat erhalten. Im ersten Fall hätten 20 g KJ nach 19,3 Stunden gänzlich in KJO_3 übergeführt werden müssen, und es wurden thatsächlich 19,54 g KJ zu KJO_3 oxydirt. Im zweiten Fall wurden in 26,9 Stunden 97,6 KBr oxydirt statt 100. Am zweckmässigsten ist als Anode Platin, (Kohle löst sich auf), als Kathode Pt, Ni, Fe oder Cu. Bei den Bromiden erhöht Alkalizusatz die Wasserzersetzung, bei den Jodiden jedoch nicht, da die Haftintensität des $\bar{J}$ so sehr viel geringer ist als die des $\bar{OH}$. Chromsalze haben dieselbe Wirkung. Die Chromsäure wird durch den Vorgang nicht zerstört.

Eine weitere systematische Untersuchung von E. Müller lautet: Experimentaluntersuchung über die Bildung von Hypochlorit und Chlorat bei der Elektrolyse der Alkalichloride[3], deren Ergebnisse in Kürze in dem Vortrag von F. Förster[4] Zur Kenntniss der Vorgänge bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen wiedergegeben sind. Es wurden zwei Versuche angestellt mit je 500 ccm eines 150 g NaCl enthaltenden Elektrolyten, um den zeitlichen Verlauf der Hypochlorit- und Chloratbildung zu verfolgen. $D_A = 0{,}075$ Amp./qcm, $D_K = 0{,}18$ Amp./qcm Spannung 4,6 Volt bei 10—18° und 8 Stunden Versuchsdauer, resp. 4 Volt, 50° und 18stündiger Versuchsdauer.

1) Jahrb. **4**. 343.
2) Journ. f. prakt. Chem. **56**. 353 (1897).
3) Zeitschr. f. anorg. Chem. **22**. 33—90.
4) Zeitschr. f. Elektrochem. **6**. 11—22.

Man sieht, dass in Fig. 35 das Hypochlorit anfangs regelmässig ansteigt, bald aber nicht mehr in der Lösung vermehrt wird. Zugleich ist die Chloratbildung anfangs schwach, um dann von dem Konstant-

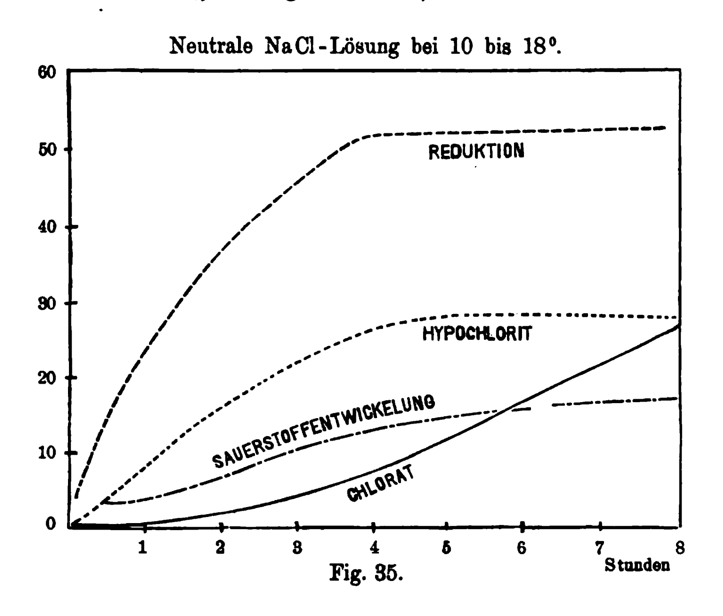


Fig. 35.

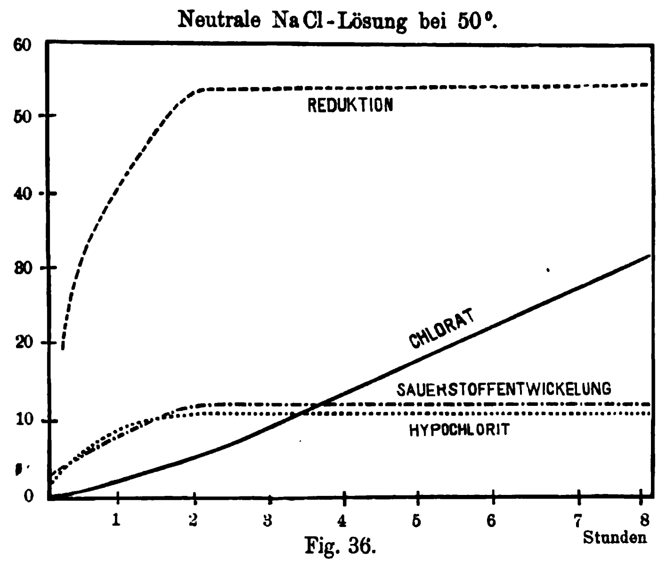


Fig. 36.

werden der Hypochloritmenge ab stetig zu steigen, und scheinbar das einzige Produkt der Elektrolyse zu werden, d. h. das Hypochlorit ist das erste Produkt der Elektrolyse und das Ausgangsmaterial für die

Chloratbildung. Da in der Wärme die Chloratbildung beschleunigt wird, ist in Fig. 36 die Biegung der Hypochloritkurve schärfer und verläuft von einem frühern Zeitpunkt ab gradlinig. Die Reduktionswerthe (in % der Stromarbeit eingetragen) verlaufen den Hypochloritkurven gleich, d. h. reduzirt wird nur Hypochlorit, nicht Chlorat. Auch die Sauerstoffentwicklung (in % der Stromarbeit) ist nur auf die Zersetzung des Hypochlorits zurückzuführen. Die Heranziehung der Entladung der durch die Chlorentwicklung entstandenen $\bar{O}H$-Ionen für die Sauerstoffentwicklung ist deshalb zu verwerfen, weil das Chlor nur zuerst in sehr geringer Menge als freies Gas auftritt, später jedoch nicht mehr, während die Sauerstoffentwicklung andauert. Dass es jedoch auch im weiteren Verlauf der Elektrolyse an dor Anode entladen wird, um dann zur chemischen Reaktion mit der Flüssigkeit verwandt zu werden, wird dadurch nachgewiesen, dass sich an einer als Anode dienenden stark gekühlten Platinschale Chlorhydrat ($Cl_2 + 10H_2O$) in Krusten absetzt. Erfolgt aber wirklich, wie auch Wohlwill zeigte, eine stetige Chlorentwicklung an der Anode, so ist das Auftreten von Hydroxylionen dort nicht denkbar. Nimmt nun das Hypochlorit, wenn genügend vorhanden, an der Elektrolyse theil, so muss durch Zersetzung des Wassers durch $\bar{ClO}$-Ionen unterchlorige Säure und Sauerstoff entstehen, wodurch der Zusammenhang der Sauerstoffentwicklung mit der Hypochloritkonzentration festgestellt wäre.

Bei stark sauren Lösungen wird mehr oder weniger Chlor entwickelt werden, bis die Lösung sich der Neutralität nähert. Bei schwach sauren Lösungen, z. B. bei Zusatz von saurem Natrium-

Versuchsreihe	Zusammensetzung des Elektrolyten in 100 ccm	Temperatur Grad	Zeit nach Beginn der Elektrolyse in Stunden	Stromausbeute in %	Reduktion in %	Sauerstoffentwicklung in %	Gramm Hypochloritsauerstoff in der ganzen Lösung
1.	25 g NaCl neutral	10	7	32,3	51,4	16,3	2,76
		50	4	33,1	54,5	12,4	1,15
2.	25 g NaCl + 0,8 g $NaHCO_3$	18	5	51,9	34,7	14,2	1,42
		50	5	41,2	36,8	22,0	—
	25 g NaCl + 2,4 g $NaHCO_3$	50	5	51,0	23,2	25,8	0,24
3	30 g $CaCl_2$ neutral	10	4	85,2	3,5	11,3	2,54
		50	4	82,6	6,5	10,9	0,90
	25 g NaCl + 3 g $Ca(OH)_2$	18	7½	42,3	40,8	17,0	2,65
		50	5	50,6	29,1	20,3	1,54
	25 g NaCl + 2,5 g $CaCl_2$	50	4½	78,1	13,8	8,1	0,97
4.	25 g NaCl + 1% NaOH	10	3	58,1	10,3	31,6	—
		50	3	52,8	1,2	46,0	—

carbonat, entweicht kein Chlor, aber die unterchlorige Säure wird unvollkommen neutralisirt und wird deshalb, sowie sie mit Hypochlorit zusammentrifft, mit diesem Chlorat bilden, d. h. die Reduktionsverluste gehen zurück, die Chloratbildung steigt. Vorstehende Tabelle giebt eine Uebersicht über die von Müller angestellten Versuche, zugleich mit den später zu beschreibenden Versuchen mit Zusatz von Kalksalzen und Alkalihydroxyd. Ueber die Wirkung des Carbonats siehe auch Schuckert & Co. Pat. Nr. 83536.

Eine schwache Ansäuerung des Elektrolyten wird auch dann erreicht, wenn das gebildete Hydroxyd ausfällt, wie im Falle der Elektrolyse von Calciumchlorid (s. S. 211; vgl. auch Kellner's Chloratverfahren D. R.-P. 90060). Dem von Oettel konstatirten Uebelstand, dass bei der Elektrolyse von Calciumchlorid leicht freies Chlor auftritt, kann man durch kräftiges Rühren oder dergleichen begegnen. Aus allem diesem leiten sich folgende, für die Chloratbildung wichtigen Momente ab:

1. Unterdrückung der kathodischen Reduktion (z. B. durch Bildung von Kalkhydrat oder durch Zusatz von Kaliumchromat zur Lösung);

2. schwache Ansäuerung der Lösung zur Erzeugung freier, unterchloriger Säure;

3. Anwendung genügend grosser Lösungsvolumina im Verhältniss zur Stromstärke und gute Durchrührung des Elektrolyten, um die sekundären, der Zeit bedürfenden Vorgänge möglichst vollständig zu machen;

4. Anwendung von Temperaturen von mindestens 40°, einmal zur Förderung des soeben erwähnten Zweckes, ferner zur Ersparniss an Spannung und endlich zur Vermeidung der Perchloratbildung.

Aus der Sauerstoffentwicklung ist der Schluss zu ziehen, dass die Anionen des Hypochlorits sich leichter entladen als die des Chlorids. Versuche mit reinen Hypochloritlösungen scheinen dies zu bestätigen. 5,6 NaOCl (mit 1,2 g Hypochloritsauerstoff) wurden in einer Pukall'schen Thonzelle, die mit Natronlauge als Kathodenflüssigkeit umgeben war, mit 0,05 Amp./qcm eine Stunde elektrolysirt. Der Theorie nach sollte Sauerstoff auftreten und unterchlorige Säure frei werden, die das noch vorhandene Hypochlorit zu Chlorat oxydirt. Der Gesammtsauerstoff durfte nicht zunehmen, war es dennoch der Fall, so ist eine primäre anodische Oxydation durch den frei werdenden Sauerstoff anzunehmen. In folgender Tabelle sind die Zahlen in Prozenten des ursprünglich vorhandenen Hypochlorits ausgedrückt.

Auf 100 Theile ursprünglichen Hypochlorit-sauerstoffs waren nach einstündiger Elektrolyse	In neutraler Lösung bei 18°	In $^1/_1$ normal-alkalischer Lösung bei 18°	In $^1/_1$ normal-alkalischer Lösung bei 55°
als Hypochloritsauerstoff noch vorhanden . . .	44,9	74,3	38,1
in Chloratsauerstoff übergegangen	55,1	25.7	61,9
durch primäre Oxydation hinzugekommen . .	12,4	19,2	2,8

Es heisst dies, dass an der Anode unterchlorige Säure auftritt und dann Chlorat bildet. Dabei muss aber Chlorid entstehen nach der Formel

$$2HClO + \overset{-}{ClO} = 2\overset{-}{Cl} + 2\overset{+}{H} + \overset{-}{ClO_3};$$

Einfluss der Alkalität bei einstündiger Elektrolyse einer Lösung von 20 g NaCl in 100 ccm bei 0 bis 5°.

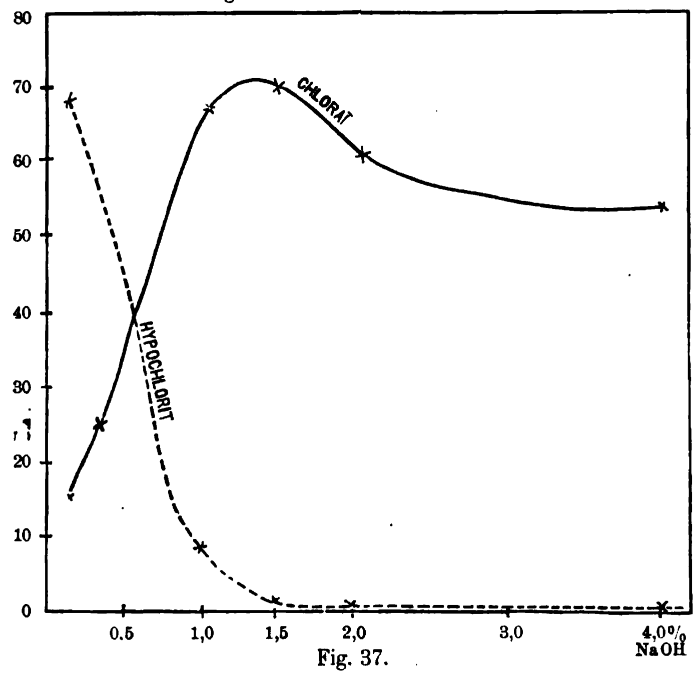
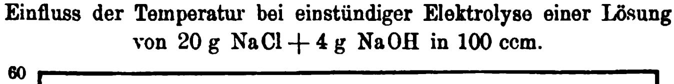


Fig. 37.

trotzdem am Schluss das Konzentrationsverhältniss ClO : Cl = 4 : 5 war, so entwich kein Chlor, woraus Verfasser schliesst, dass $\overline{Cl}$ schwerer entladen wird als $\overline{ClO}$. Eine geringe direkte Oxydation des Hypochlorits durch den sich entladenden Sauerstoff ist auch zu konstatiren.

Auf die Lösungen schwacher Alkalität können dieselben Betrachtungen angewandt werden, da die Verhältnisse in der Nähe der Anode nicht viel anders sein dürften als in neutraler. Auch hier liess sich die Bildung von Chlorhydrat nachweisen.

In stärker alkalischen Lösungen scheinen die Vorgänge jedoch anderer Natur zu sein. Müller hat 20prozentige NaCl-Lösungen mit verschiedenem Gehalt an NaOH in einer Platinschale als Anode eine Stunde lang elektrolysiert ($D_A = 0{,}045$ Amp./qcm) und die Temperatur des Elektrolyten auf 5° gehalten. In Fig. 37 ist der Natrongehalt auf der Abscisse, die Ausbeute in $^1/_{100}$ g auf der Ordinate aufgetragen. Man sieht, dass die Chloratausbeute zunächst steigt bis zu einem Maximum bei 1,5 $^0/_0$ NaOH, während die Hypochloritausbeute bis dahin fast auf Null sinkt, um dann konstant zu werden.


Einfluss der Temperatur bei einstündiger Elektrolyse einer Lösung von 20 g NaCl + 4 g NaOH in 100 ccm.

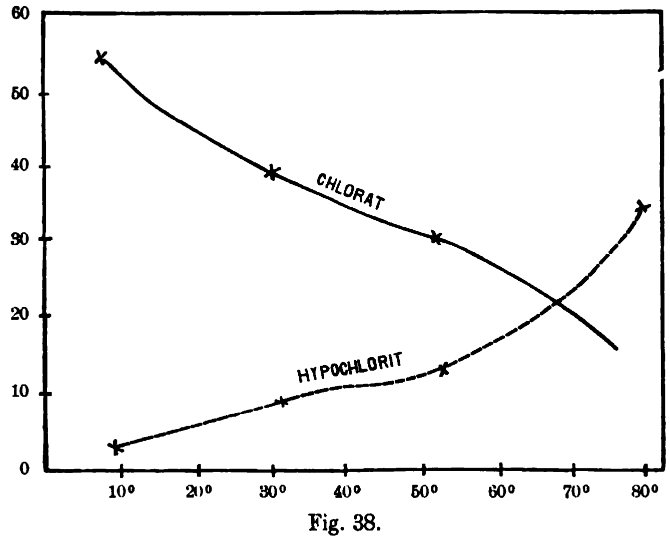


Fig. 38.

Nähme man an, dass auch hier wie in neutraler Lösung die Chloratbildung rein sekundär verliefe, so müsste bei stärkerem Alkaligehalt das Hypochlorit wieder mehr hervortreten, ausserdem müsste wie dort der Hypochloritgehalt bei Erhöhung der Temperatur sinken, der Chloratgehalt steigen. Ersteres scheint durch Fig. 37 widerlegt zu sein, letzteres wird es durch weitere Versuche, die in Fig. 38 graphisch aufgetragen sind. Man sieht im Gegentheil, dass die Hypochloritausbeute auf Kosten der Chloratausbeute steigt. Die Vorgänge in stark alkalischer Lösung müssen also von denen in schwach alkalischer, neutraler oder schwach saurer Lösung verschieden sein; und zwar scheint dem Verfasser das Wahrscheinlichste zu sein, dass zwar in allen Lösungen die Reaktionen:

1. $\bar{Cl} + 3HClO = \bar{ClO_3} + 3\overset{+}{H} + 3\bar{Cl}$,
2. $\bar{ClO} + 2HClO = \bar{ClO_3} + 2\overset{+}{H} + 2\bar{Cl}$,
3. $\bar{Cl} + 3O = \bar{ClO_3}$,
4. $\bar{ClO} + 2O = \bar{ClO_3}$

platzgreifen, dass jedoch in neutralen und schwach sauren Lösungen fast ausschliesslich die sekundären Erscheinungen nach Gleichung 1 und 2, in alkalischen Lösungen bei der verhältnissmässig starken Sauerstoffentwicklung 3 und 4 vorherrschen dürften, ohne dass das eine das andere ausschliesst. Der Uebergang von einem zum andern ist allmählich mit steigender Alkalität. Platinirung der Anode wirkt ungünstig auf die Chloratbildung insbesondere in stark alkalischen Lösungen.

H. Wohlwill[1] hält die von Förster auf Grund der Versuche seiner Schüler gezogenen Schlüsse nicht für zwingend (Bemerkungen zu dem Vortrage des Herrn Professor Förster „Zur Kenntniss der Vorgänge etc.“). Verfasser bezweifelt z. B., dass in neutralen Lösungen die sekundäre Chloratwirkung vorwiegend ist. Er berechnet aus dem von Förster mitgetheilten Fall der Elektrolyse einer reinen Hypochloritlösung, dass zum mindesten beide Reaktionen, die primäre und die sekundäre, gleichen Antheil an der Chloratbildung haben. Auch liegen die Zersetzungsspannungen von $\bar{OH}$ und $\bar{ClO}$ nahe bei einander, so dass kein Grund anzunehmen ist, warum sich nicht auch $\bar{OH}$-Ionen gleichzeitig entladen sollten. Auch das Entladen von $\bar{Cl}$-Ionen gleichzeitig ist nicht unmöglich. In alkalischer Lösung scheint die Annahme sekundärer Reaktion noch unwahrscheinlicher. In einem Falle (Tabelle S. 208) sind auf 19,2 Theile Sauerstoff, die durch Stromwirkung in den Elektrolyten gelangt sind, 25,7 Theile Hypochloritsauerstoff verschwunden; das ist das Verhältniss 3:4, wie es die Gleichung

$$4\bar{ClO} + 2\bar{OH} + 6\oplus = 2ClO_3H + Cl_2$$

verlangt. Doch hält Verfasser dies ebensowenig für einen sicheren Beweis seiner Gleichung, wie er die Arbeiten Försters für abschliessend hält.

Demgegenüber bemerkt F. Förster[2] (Entgegnung auf die Bemerkung des Herrn Wohlwill), dass die obige Gleichung von Wohlwill nicht auf neutrale reine Hypochloritlösungen anzuwenden ist, denn freies Chlor wirkt auf Hypochloritlösung nicht ein, es ist

1) Zeitschr. f. Elektroch. 6. 227—230.
2) ib. 6. 253—256.

also nichts Oxydirbares in der Lösung. (Der Schluss ist dem Referenten nicht ganz einleuchtend, denn es bleiben nach der Gleichung doch 4 Theile Natronlauge zurück, auf die das in der Lösung suspendirte Chlor einwirken kann.) Die Frage nach der Mitausscheidung der $\overline{OH}$-Ionen ändert übrigens nichts an dem Gesammtresultat. Denn wenn ein $\overline{OH}$-Ion entladen wird, so bleibt ein $\overset{+}{H}$-Ion in Lösung, das mit den $\overline{ClO}$-Ionen gleich wieder unterchlorige Säure bildet, so dass der Effekt derselbe ist, ob ein $\overline{ClO}$-Ion aus dem NaClO entladen wird oder ein $\overline{OH}$-Ion.

Eine weitere Untersuchung hat H. Sieverts[1] geliefert: Zur Kenntniss der elektrolytischen Herstellung von Hypochloriten, die aber nur in ihrem ersten Theil die Theorie der Chloratbildung berührt. Er fand, dass die Ausbeute mit steigender Stromdichte zunimmt. Er fand bei 15° mit 2,1 Amp.-Stunden folgendes Resultat:

% KCl in Lösung	Stromdichte Amp./qcm	Ausbeute Hypochlorit	Ausbeute Chlorat
18	0,005	43,2	7,4
18	0,01	57,8	2,6
18	0,02	72,3	4,2
3	0,01	40,9	7,3
3	0,02	46,5	10,9

Bei Calciumchloridlösungen waren die Verhältnisse ganz ähnliche, doch stimmen seine Versuche mit denjenigen Schoops nicht überein. Für die quantitativen Analysen auf Hypochlorit dient eine von Jorre demnächst zu veröffentlichende Methode, die auf dem Umsatz mit Wasserstoffsuperoxyd gemäss den Gleichungen

$$KOCl + H_2O_2 = KCl + H_2O + O_2,$$
$$HOCl + H_2O_2 = HCl + H_2O + O_2$$

beruht. — Der zweite Theil der Arbeit behandelt die Bleichwirkung der Hypochlorite sowie ihre Selbstzersetzlichkeit. Magnesiumhypochlorit zersetzt sich so schnell, dass es nicht analytisch zu bestimmen ist. Eine sehr gute Bleichlauge ergab eine Mischung von NaCl und $MgCl_2$ im Verhältniss von 8 : 2 (äquivalent); in der Lauge waren 95 % des Hypochloritsauerstoffs als freie unterchlorige Säure vorhanden, deren Anwesenheit nach der Annahme von Förster und Bischoff auch der Grund ist, warum frisch elektrolytisch dargestellte Bleichlaugen so viel wirksamer sind als andere.

1) Zeitschr. f. Elektroch. 6. 364—370, 374—378.

Im Anschluss hieran sei eine Arbeit von R. Lorenz und H. Wehrlin[1] erwähnt, deren ausführliche Besprechung auf das Jahrbuch über 1900 verschoben werden muss, von der aber die vom Verfasser gezogenen Schlussfolgerungen der besseren Uebersicht des Ganzen wegen hier wiedergegeben seien. Verfasser maassen die Spannung während der Elektrolyse und die Polarisationsspannung kurz nach Oeffnung des Stromes sowohl der ganzen Versuchszelle, wie auch der einzelnen Elektroden gegen eine Hilfselektrode, und die Ausbeuten. Ihre Folgerungen sind:

1. Der primäre anodische Vorgang der Kochsalzzerlegung, sowohl in neutraler, wie alkalischer Lösung ist immer die Hypochloritbildung aus Chlor- und Natronlauge, ihm entspricht die stets vorhandene Chlorpolarisation an der Anode. — 2. Solange bei irgend einer Kochsalzzerlegung die elektrolytische Gegenspannung der Anode die Polarisationsspannung derselben nicht wesentlich überschreitet, wird auch nicht wesentlich Chlorat gebildet. — 3. Sobald die elektrolytische Gegenspannung der Anode über ihre Polarisationsspannung ansteigt, bildet sich, diesem Vorgange genau folgend, Chlorat aus dem vorhandenen Hypochlorit. Insbesondere durch diese Thatsache veranlasst, treten die Verfasser der Meinung von Wohlwill bei, wonach das Chlorat durch die Entladung der Hydroxylionen gebildet wird. — 4. Da die Chloratbildung völlig mit dem Steigen und Fallen der anodischen Potentiale ebenfalls auf- und abschwankt, so scheint Chloratbildung und anodisches Potential eng mit einander verknüpft zu sein.

Eine weitere im Jahre 1900 erschienene Arbeit: Ueber die Elekrolyse von Kaliumchlorid von A. Brochet[2] bestätigt die Befunde von Förster und Müller. Das vom Verfasser gegebene Diagramm für die Ausbeute an Hypochlorit, Chlorat und Wasserzersetzung deckt sich fast völlig mit den Kurven von S. 205. Da Verfasser mit dem von Müller vorgeschlagenen Chromatzusatze arbeitet, fällt der Verlust durch Reduktion fort, so dass die Totalausbeute eine grössere wird.

In der üblichen, im Vorgehenden beschriebenen und mehrfach erwähnten Weise stellte I. Sarghel[3] Versuche über die Elektrolyse der Bromide der Erdalkalien an, da hier wegen der sich in festem Zustande ausscheidenden Hydroxyde die Ergebnisse vermuthlich anders ausfielen, als bei den Bromalkalien. Die Ausbeute

1) Zeitschr. f. Elektroch. **6**. 389—392 (1900).

2) Compt. rend. **130**. 134—137 (1900).

3) Zeitschr. f. Elektroch. **6**. 149—159 und 173—188.

an Bromat wurde während der Elektrolyse titrimetrisch verfolgt und am Schluss durch graphische Interpolation bestimmt. Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse, die Gesammtausbeuten bei den Temperaturen —2, 17, 75 und 90° und den Stromdichten 0,07, 0,14, 0,67 resp. 1,4 Amp./qcm.

Calciumbromid.

		$t =$	— 2°	17°	75°	90°
10 %	Dichte	0,07	86,3	90	90,8	54,4
	„	0,14	—	53,7	68,6	72,9
	„	0,675	—	69,5	—	—
20 %	„	0,07	82,3	85,4	87,5	44
	„	0,14	—	79,7	73,2	65,5
	„	0,675	—	77,7	—	—

Magnesiumbromid.

		$t =$	— 2°	17°	75°	90°
10 %	Dichte	0,07	78,53	68,87	74,75	57,43
	„	0,14	—	77,47	75	43,3
	„	1,4			48,05	
20 %	„	0,07	—	82,8	—	—
	„	0,14	—	87	—	—
	„	1,4	—	76	—	—

Bariumbromid.

		$t =$	— 2°	17°	75°	90°
10 %	Dichte	0,07	—	41,8	27,47	29,2

Es ergaben sich folgende allgemeine Gesichtspunkte: Erhöhung der Temperatur bis zu einem gewissen Grade übt in 10prozentigen Lösungen einen günstigen Einfluss auf die Bromsauerstoffbildung aus. Steigt die Temperatur über die Maximalgrenze, so nimmt die Reduktion zu, Brom wird theilweise abgeschieden und die Ausbeute fällt. Bei —2° ist der Energieverbrauch grösser, die Hypobromitbildung und die Reduktion begünstigter, d. h. die Gesammtausbeute niedriger als bei gewöhnlicher Temperatur um 17°. Benutzt man glatte Elektroden, so ist geringere Spannung nöthig; die Hypobromitbildung wird begünstigt, die Reduktion ist sehr viel höher, wodurch die Endausbeute niedriger wird. Die Ausbeute ist in der ersten Zeit höher und fällt mit der Zeit, während die Reduktion steigt. Glatte Oberflächen begünstigen die Hypobromit-, auch die Bromatbildung. In 20prozentiger Lösung sind bei sonst gleichen Bedingungen die Ausbeuten schwächer, was durch erhöhte Reduktion veranlasst wird. Vergrösserung der Stromdichte wirkt im Allgemeinen schädlich für die Bromatausbeute, Hypobromit und Reduktion steigen. Aendert man nur die Anodenstromdichte, so scheint ihre Erhöhung eine Ver-

schiebung des Maximums der Ausbeute nach niederen Temperaturen zu veranlassen. Hier sind die Ausbeuten in 20prozentigen Lösungen höher als in 10prozentigen. Vergleicht man den Verlauf der Elektrolyse von Calcium- und Kaliumbromid, so sieht man, dass im ersteren die Bromatausbeute höher ist; die Ausbeute setzt dort mit hohem Werth ein und bleibt ebenso konstant wie die niedrige Reduktion. Beim Kaliumbromid fällt die Ausbeute stark mit der Zeit, die Reduktion steigt. In der Lauge des $CaBr_2$ ist das Hypobromit verschwindend gering im Vergleich zum Bromat, beim KBr ist es umgekehrt. Dadurch ist die Gesammtausbeute beim Calciumbromid dreimal so hoch als beim Kaliumbromid. Temperaturerhöhung hat auf die Ausbeute beim $CaBr_2$ wenig Einfluss, bei KBr grossen (schädlichen). Stromdichteerhöhung setzt die Ausbeute beim Calcium herab, beim Kalium ist sie ohne Einfluss. Zusatz von freiem Alkali drückt beim Calcium die Ausbeute herab, beim Kalium steigert er sie.

Magnesiumbromid liess wegen der geringeren Löslichkeit des Hydroxyds eine höhere Endausbeute erwarten, doch traf das Gegentheil zu. Erhöhung der Temperatur bewirkt grössere Ausbeute, Erhöhung der Stromdichte drückt Reduktion und Wasserzersetzung herab, die Ausbeute wird also grösser. Baryumbromid steht in der Mitte zwischen Calcium und Kalium.

Ueber Elektrolyse der Jodide arbeitete N. Lewin.[1] Schönbein hat nachgewiesen, dass die bisher allgemeine Ansicht der direkten Bildung von Jodat aus Jod und Alkalilaugen unrichtig sei und dass die Reaktion unter intermediärer Bildung von Hypojodit vor sich geht, was durch die Reaktion dieses Produktes auf Stärke (Blaufärbung) bestätigt wird. Da sich das Jod durch seine erheblich geringere Elektroaffinität sehr von den anderen Halogenen unterscheidet, schien dem Verfasser eine Untersuchung über Jodatbildung von besonderem Interesse. Die Versuchsanordnung, die Verfasser benutzte, ist die bekannte nach Oettel. In der folgenden Tabelle sind die Resultate des Verfassers zusammengefasst. Die Kolumne 1 enthält die Konzentration der Anfangslauge, 2 die Temperatur, 3 und 4 die Stromdichte an Kathode und Anode, Kolumne 5 enthält die mittlere Ausbeute an wirksamem Jod.

Bei den Versuchen 11 und 12 differirte die titrimetrisch gemessene Gesammtausbeute mit der gasanalytisch bestimmten. Es kann nur durch die Entstehung der Ueberjodsäure erklärt werden, da letztere bei der Titration mit bestimmt wird. Es wurde die

1) Dissert. Berlin.

Untersuchung der Laugen auf das Vorhandensein dieser Verbindung vorgenommen. In der Litteratur liegen keine Angaben für die quantitative Trennung von KJO_3 und KJO_4 vor. Verfasser prüfte daher die Laugen qualitativ und dann nur annähernd quantitativ auf den Gehalt an KJO_4. In mehreren Fällen erwies sich das Vorhandensein von 5 bis 6 % überjodsaurem Kalium.

Nr.	Konzentration	t Grad	Amp./qcm Kathode	Amp./qcm Anode	J-Ausbeute %
1	10 % KJ	20	0,068	0,068	39,3
2	10 „ „	20	0,11	0,11	31,31
3	20 „ „	16	0,067	0,067	39,5
4	10 „ „	31	0,065	0,065	34,04
5	10 „ „	50	0,068	0,068	28,32
6	10 „ „	51	0,11	0,11	21,68
7	10 „ „	75	0,068	0,068	20,1
8	15 „ „	50	0,115	0,115	29,31
9	10 „ „	30	0,062	0,062	71,6
10	10 „ „	30	0,062	0,062	27,06
11	20 „ „	0	0,068	0,068	42,28
12	20 „ „	— 3,5	0.067	0,067	43,86
13	20 „ „	— 11	1,15	0,115	62,84
14	10 „ „ + 1 % KOH	50	0,068	0,068	19,76
15	10 „ „ + 8 „ „	50	0,0670	0,0670	24,9
16	10 „ „ + 1 „ „	14	1,24	0,124	70,94
17	10 „ „ + 4 „ „	16	1,245	0,1245	69,27
18	10 „ „ + 2 „ „	12	1,1500	0,1150	71,47
19	10 „ „ + 3 „ „	15	1,2400	0,1240	79,17
20	10 „ „ + 8 „ „	71	1,2450	0,1245	58,48
21	10 „ „ + 3 „ „	81	0,1100	0,1000	17,29
22	10 „ „ + 4 „ „	0	1,2400	0,1240	74,21
23	20 „ „ + 3 „ „	13	1,2400	0,1240	83,51
24	10 „ „ + 4 „ „	25	1,08	0,06 Kohle	90,3
25	10 „ „ + 4 „ „	23	6,5100	0,1050	95,3
26	10 „ NaJ	32	0,6200	0,0620	71,98
27	10 „ „	75	0,0680	0,0680	24,11
28	10 „ „ + 3 % NaOH . . .	12	1,24	0,1240	71,06
29	20 „ „ + 3 „ „ . . .	0	1,24	0,1240	64,11
30	10 „ „ + 3 „ „ . . .	76	0,124	1,2400	18,34
31	8 „ BaJ_2	50	0,0680	0,0680	39,27
32	8 „ „	50	0,6800	0,0680	53,87

Die Interpretation der Einzelversuche sei hier nicht wiedergegeben, sondern nur die allgemeinen Schlussfolgerungen, die Verfasser aus seinen Versuchen zieht.

1. Bei der Elektrolyse des Jodkaliums und Jodnatriums bildet sich erst Hypojodit, welches jedoch wegen seiner Unbeständigkeit

sogar bei niedrigen Temperaturen kaum erhalten bleibt und sich in das höhere Oxydationsprodukt — das Jodat — verwandelt; in einigen Fällen findet sich sogar KJO_4 vor.

2. Einfluss der Temperatur. Erhöhung der Temperatur bringt das entstehende KOJ vollständig zum Verschwinden, in Folge seiner grossen Unbeständigkeit. Es bildet sich bei erwärmten Bädern ausschliesslich Jodat und kleine Mengen von Perjodat. War jedoch bei gewöhnlicher Temperatur die „Wasserzersetzung" verschwindend klein, so kommt sie bei Temperaturerhöhung mehr zum Vorschein; durch dieselbe, sowie durch die dabei entstehende Strömung im Elektrolyten wird die „Wasserzersetzung" und die Möglichkeit der „Reduktion" des sich bildenden Produktes begünstigt. Diesen beiden Vorgängen zufolge sinkt die Ausbeute an wirksamem Jod, wie folgende Tabelle zeigt:

t	Ausbeute
15—17°	39%
30°	34 „
50°	29 „
75°	20 „

Die Ausbeute sinkt also bei Temperaturerhöhung von 60° bis auf annähernd die Hälfte ihres Werthes für 16°. Auch bei den Elektrolysen des Chlorkaliums und Bromkaliums kommt dieser Faktor in demselben Sinne zur Geltung; jedoch ist die durch Temperaturerhöhung hervorgerufene Wasserzersetzung beim KJ nicht in demselben Maasse wahrzunehmen, wie es bei den analogen Versuchen mit KCl und KBr der Fall ist.

3. Einfluss der Konzentration. Wie aus den unter Nr. 9 angeführten Ergebnissen zu ersehen ist, scheint das Endresultat, sowie der Verlauf der Elektrolyse durch die Anwesenheit verschiedener Mengen des gelösten Stoffes sich kaum bedeutend zu ändern. Dies trifft aber nur bei neutralen, nicht aber bei mit Alkali versetzten Bädern zu; bei letzteren ist, wie der Vergleich der Versuche Nr. 21 und Nr. 25 zeigt, die Ausbeute bei konzentrirten Bädern gesteigert. In diesem Punkte differirt also das Verhalten der Jodkaliumlösungen von denen des Bromkaliums, bei welchem konzentrirtere Bäder niedrigere Ausbeuten liefern.

4. Einfluss der Alkalität. Die Resultate der Elektrolysen der alkalischen Bäder differiren von den Endergebnissen, die bei den analogen Versuchen mit Chlorkalium und Bromkalium erhalten wurden. Setzt man dem Elektrolyt 1% KOH zu, so erhält man

im Vergleich mit einem unter denselben Bedingungen elektrolysirten neutralen Bad eine niedrigere Ausbeute; Hypojodit ist schon bei diesem 1 % Zusatz nicht mehr nachzuweisen. Die Ausbeute beträgt in diesem Falle 20 %, während sie bei einem neutralen Bade noch auf 28 – 30 % kommt. Steigert man den Alkalizusatz, ohne die übrigen Bedingungen zu ändern, so sinkt die Ausbeute anfangs kaum; bei 3 % Zusatz steigt sie wieder, erreicht hier ihr Maximum, um nun bei noch erhöhtem Zusatz zu sinken. Die bei den analogen Versuchen mit KCl- und KBr-Lösungen bemerkbare bedeutende Wasserzersetzung, die bei KBr zuweilen zur eigentlichen Stromwirkung wird, ist bei KJ nicht zu beobachten. Hingegen zeigt sich, dass die Reduktionsbedingungen durch den Alkalizusatz begünstigt werden. In Folge des oben erwähnten Verschwindens des Kaliumhypojodits bei alkalischen Bädern empfiehlt es sich, bei der Elektrolyse Alkali, und zwar in bestimmten Mengen, zuzusetzen.

5. Einfluss der verschiedenen Stromdichten. Dieser Faktor erwies sich als einer der wichtigsten bezüglich des Erreichens eines günstigen Resultates. Bei geringen Kathodenstromdichten ist dem Strome die Möglichkeit gegeben, das entstandene Produkt wieder in Jodid zu verwandeln und andererseits eine höhere Wasserzersetzung zu bewirken. Anwendung hoher Kathodenstromdichten ermöglicht das Herabdrücken der Reduktionswerthe; die Ausbeute wächst in Folge dessen, und wie weit diese Verkleinerung der Kathodenoberfläche mit Vortheil angewendet werden kann, zeigen die Versuche 26 und 27. Niedrige Temperatur bewirkt Erhöhung der Ausbeute; in neutralen Bädern wird aber letztere beeinträchtigt durch die Bildung von Hypojodit, welches leicht unter Sauerstoffentwicklung elektrisch zerlegt wird. Aus dem oben Gesagten ist zu ersehen, dass man bei nicht zu niedrigen Temperaturen (22°) unter Zusatz von 3 % Alkali und Anwendung kleiner Kathoden zu guten Ausbeuten gelangt.

Das Gebiet, welches wir hier behandelt haben, die Darstellung der halogensauren Salze durch Elektrolyse, wurde von J. Landin[1] in einem Vortrage vor dem schwedischen Ingenieurverein vom technischen Standpunkt besprochen.

Durch weitere elektrolytische Oxydation der halogensauren Salze entstehen die Perchlorate. Diesem Vorgang lassen sich andere mit anderen Sauerstoffsalzen unmittelbar an die Seite stellen. Zunächst von wissenschaftlichem und zugleich auch technischem Interesse ist die Darstellung der Persulfate. Im Berichtsjahre haben A. R. Foster

---

1) Auszug in der Zeitschr. f. Elektroch. 6. 480—482.

und E. F. Smith Einzelheiten über die Darstellung der Persulfate von Rubidium, Cäsium und Thallium[1] veröffentlicht. Zur Darstellung des Rubidiumpersulfats wurde $^2/_3$ Theil Schwefelsäure (1,35 spez. Gew.) und $^1/_3$ gesättigte Rubidiumsulfatlösung bei 8 Volt und 0,45 Amp. mit einer 1,575 qcm grossen Anode in einer von einer Kältemischung (NaCl und Eis) umgebenen Zelle elektrolysirt. Ein weisser Niederschlag begann sich nach 20 Minuten an der Anode abzuscheiden. Die Abscheidung ging zuerst langsam vor sich, wurde aber mit der Zeit reichlicher. Der Niederschlag wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen und analysirt. Die wässerige Lösung oxydirte Ferrosalz und schied Jod aus Jodkalium aus. Das Salz krystallisirt aus Wasser in nadelförmigen, glashellen Krystallen. Für die Analyse wurde die Oxydationswirkung auf Ferroammoniumsulfat und Kaliumpermanganat quantitativ bestimmt unter Erwärmung in einer Kohlensäureatmosphäre; ferner wurde der Sauerstoff, der beim Erhitzen des Salzes frei wurde, gemessen. Die Analysen stimmten auf $Rb_2(SO_4)_2$. Löslichkeit ist 3,32 bis 3,49 Theile in 100 Wasser bei 22,5° C.

Cäsiumpersulfat wurde aus analoger Lösung wie Rubidiumpersulfat mit 6 Volt und 0,32 Amp. auf 1,57 qcm Anodenfläche gewonnen. Schon nach 15 Minuten begann die Ausscheidung. Die Eigenschaften sind dieselben, wie die des $RbSO_4$; Löslichkeit 8,71 bis 8,98 Theile auf 100 Wasser bei 23°. Die Analysen waren weniger zuverlässig, da die Erhitzungsmethode zu viel Sauerstoff ergab. Die Titrationen stimmten genügend.

Die Existenz von Thalliumpersulfat ist durch die Versuche des Verfassers nicht unzweifelhaft, aber sehr wahrscheinlich gemacht. Auch hier wurde wieder $^1/_3$ gesättigte Thalliumsulfatlösung mit $^2/_3$ Schwefelsäure gemischt und einem Strom von 0,45 Amp. und 14 Volt unterworfen. Nach etwa einer Stunde schied sich ein weisser Niederschlag an der Anode aus. Er war sehr löslich in Wasser und war schwer rein zu bekommen. An der Luft zersetzte sich das Salz so schnell, dass eine Analyse unmöglich war. Die wässerige Lösung oxydirte Ferrosalze sehr schnell und schied Jod aus Jodkalium aus.

Perborate entstehen nach S. Tanatar[2] bei der Elektrolyse der Alkaliorthoborate nur in sehr geringer Ausbeute, und zwar deshalb, weil sie durch den Strom sehr leicht wieder zersetzt werden.

1) Journ. of. Amer. chem. Soc. **21**. 934—936.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. **29**. 162.

Durch Elektrolyse von Alkalicarbonatlösungen erhält man ein Percarbonat der Formel $Me_2C_2O_6$. Tanatar[1] beschreibt ein weiteres der Formel Na_2CO_4, das durch Behandlung der Carbonate mit Wasserstoffsuperoxyd erhalten wird.

Natriumperwolframat stellte E. E. Thomas[2] durch Elektrolyse von Natriumwolframat dar. In die mit zwei Rohransätzen und der Platinanode *q* versehene Glaskugel *e* (Fig. 39) kommt eine Lösung von 15 g Natriumwolframat, 50 ccm Wasser und $^1/_2$ ccm 25prozentige Essigsäure. Am unteren Rohransatz wird die Anode durch eine Membran *c* gegen die umgebende Kathodenlösung abgeschlossen, die aus Wasser mit gleichem Prozentsatz Essigsäure wie in der Anodenlösung besteht. Mit 1,4 Ampère und 107 Volt 6 Stunden elektrolysirt, ergab die Lösung in der Glaskugel keinen Niederschlag mit Salpetersäure mehr; die gelbliche, sauer reagirende Lösung wurde zu einem schweren, gelblichen Syrup eingedampft, woraus hellgelbe Krystalle mit 0,4 % freiem Sauerstoffe erhalten wurden. Es ist dies kein reines Perwolframat, da dieses 2,9 % Sauerstoff liefern müsste, doch ist die Entwicklung von Chlor aus Salzsäure, Ozon aus Schwefelsäure und Salpetersäure, sowie Jod aus Jodkalium festgestellt worden.

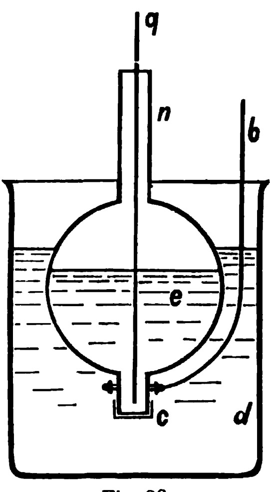


Fig. 39.

F. Regelsberger oxydirt chromoxydhaltige Lösungen zu Chromsäure[3] durch Elektrolyse einer gesättigten Alkalichloridlösung, in welche von Zeit zu Zeit eine dem Strom äquivalente Menge Chromoxyd eingetragen wird. Es bildet sich zunächst Alkalihypochlorit, welches durch Oxydation des Chromoxyds sich wieder zu Chlorid umsetzt. Benutzt man Bleianoden in saurer Chromoxydsalzlösung, so bildet sich zunächst Bleisuperoxyd, welches bei Gegenwart von Schwefelsäure das Oxyd zur Chromsäure oxydirt.

Ueber die Elektrolyse des Ammoniumthiosulfats machte P. Pierron[4] Versuche; während an der Kathode unabhängig von den Stromdichten Ammoniumsulfid entsteht, bilden sich an der Anode Schwefel, Schwefelsäure, schweflige Säure, Trithionsäure und Tetra-

1) Ber. deutsch. chem. Ges. **32**. 1544—1546.
2) Zeitschr. für Elektroch. 5. 528—530.
3) Zeitschr. f. angew. Chem. **1899**. 1123—1128.
4) Bull. Soc. Chim. Paris **21**. 477—481.

thionsäure. Dithionsäure und Pentathionsäure konnten nicht konstatirt werden. Je grösser die Stromdichte, desto mehr steigt die Ausbeute an Schwefel, Schwefelsäure und schwefliger Säure. Schwefelabscheidung wächst am schnellsten mit der Stromdichte, Schwefelsäure weniger schnell, schweflige Säure am wenigsten. Die Ausbeute an Tetrathionsäure nimmt mit steigender Stromdichte ab. Entstände die Tetrathionsäure wie die Ueberkohlensäure und Ueberschwefelsäure durch Addition zweier Ionen-Radikale KS_2O_3, so müsste ihre Ausbeute mit der Stromdichte steigen; da dies nicht der Fall ist, so muss man Oxydation der Thioschwefelsäure durch den bei der Elektrolyse der Schwefelsäure entstehenden Sauerstoff annehmen. Die Bildung der Trithionsäure lässt sich durch Einwirkung der schwefligen Säure auf die Thioschwefelsäure erklären.

Der misslungene Versuch von O'Neal und Howe, Manganalaun zu bekommen[1], veranlasste A. Piccini, Einzelheiten über die Darstellung des Mangancäsiumalauns[2] zu veröffentlichen. 1 g reines Mangansulfat ($MnSO_4$, $7H_2O$) und 1 g reines Cäsiumsulfat werden in 15 ccm Schwefelsäure (1:3) gelöst und in einen Platintiegel gegossen, in welchen man einen an einem Ende mit Pergamentpapier geschlossenen und mit obiger Schwefelsäure gefüllten Platintubus taucht. Der Tiegel wird zum positiven Pol, ein in die Schwefelsäure des Tubus getauchtes Platinblech zur Kathode gemacht. 0,05 Amp., auch etwas mehr, Umrühren der Lösung, niedere Temperatur (unter 15°; wenn keine grossen Krystalle gewonnen werden sollen, 0°) sind nothwendig; man elektrolysirt nur solange, bis das Manganoxydul sich gerade zu Sesquioxyd umgesetzt hat. Man bekommt so ein rothes krystallinisches Pulver von grosser Reinheit. Will man grössere Krystalle, so elektrolysirt man bei 10—15°, oder besser, elektrolysirt erst das Magansulfat (1 g in 10 ccm H_2SO_4 von 1:3) bis zu völliger Oxydation, giesst die Cäsiumsulfatlösung (1 g in 5 ccm H_2SO_4 von 1:3) hinzu und lässt krystallisiren. Das so erhaltene Alaun hat die Zusammensetzung $Mn_2(SO_4)_3 Cs_2SO_4, 24H_2O$.

Ueber die Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink. H. S. Schultze.[3] Bei Leitfähigkeitsmessungen des geschmolzenen Zinkchlorids machte Verfasser die von Lorenz erwähnte Beobachtung, dass gewisse Sorten Handels-Chlorzink zunächst durch die Elektrolyse das durch einfaches Erhitzen nicht auszutreibende Krystallwasser verlieren, wobei sich die Schmelze stark trübt. Um diese Trübung

1) Jahrb. 5. 182.
2) Zeitschr. f. anorg. Chem. 20. 12—15.
3) ib. 20. 323—332.

zu erklären, wurde das Chlorzink von den im Laufe der Elektrolyse sich absetzenden Verunreinigungen, die die Trübung verursacht hatten, durch Wasser entfernt und letztere analysirt. Es zeigte sich ein Zinkgehalt von 75,3 %, der einer Mischung von Zinkoxyd und Zinkhydroxyd entspricht. Um frei von den durch die Kohlenelektroden event. verursachten Verunreinigungen zu sein, wurde Chlorzink geschmolzen und Zink hinzugefügt, wobei eine starke Wasserstoffentwicklung nebst Trübung eintrat. Nach Aufhören derselben war das resultirende Chlorzink ebenso brauchbar für eine Zinkelektrolyse, wie das durch Strom entwässerte. Bei dem Ersatz des Wasserstoffs im Krystallwasser durch Zink bilden sich natürlich Oxyde, die die Trübung im Chlorzink verursachen. Andere Sorten von Chlorzink, z. B. eine von Goldschmidt bezogene, zeigten das Verhalten überhaupt nicht. Es entwich zunächst bei der Elektrolyse zwar Wasserstoff an der Kathode, aber die Schmelze trübte sich nicht. Die Erklärung liegt in der Herstellungsweise des Zinksalzes. Dampft man eine neutrale wässerige Zinkchloridlösung ein, so wird die Masse vor dem Schmelzen überhaupt nicht trocken und hält Wasser zurück. Dampft man jedoch eine salzsaure Lösung ein, so entweicht alles Wasser, und statt seiner wird Salzsäure zurückgehalten. In diesem letzteren Falle wird durch die Elektrolyse anfangs die Salzsäure zersetzt, es entweicht Wasserstoff, jedoch kann kein Zinkoxyd entstehen, die Schmelze bleibt also klar.

Elektrolyse von Gallerten und ähnliche Untersuchungen. R. L. Liesegang.[1] Verfasser hat sich kein geringeres Problem gestellt, als die Nachahmung der Muskelkontraktionen durch Elektrizität an präparirten Gallerten. Dies hat er nun zwar nicht erreicht, aber ihm sind bei der Elektrolyse der Gallerten einige Beobachtungen aufgestossen, die er mittheilt. Zwei Platinspitzen tauchen in eine mit Jodkalium und Phenolphtbaleïn getränkte Gallertschicht. Es breitet sich nach Stromschluss um die Kathode ein rother, um die Anode ein gelber Fleck nach allen Richtungen gleichmässig aus, und ist nicht etwa die Richtung der Stromlinien bevorzugt. Es muss also der chemische Vorgang unmittelbar an der Elektrode lokalisirt sein, von wo aus sich die Produkte der Elektrolyse durch Diffusion, die durch den Strom unbeeinflusst bleibt, verbreiten. Kehrt man den Strom um, so bildet sich zuerst an der Elektrode ein farbloser Punkt, und es bleibt ein farbiger Ring stehen. „Für die Theorie der Elektrolyse ist es wichtig, dass die zur Anode wandernden Ionen

1) Düsseldorf. Verlag von E. Liesegang. 1899.

durch diesen Kreis hindurchgehen, ohne dass gegenseitige Beeinflussung eintritt." — Elektrolysirt man eine mit Silbernitrat getränkte Gelatine, so entsteht ein schwarzer Punkt an der Kathode, und ein Tropfen Wasser sammelt sich darüber an, welches aber nur der nächsten Umgebung entzogen ist; es bildet sich um die Elektrode ein tiefer liegender Ring, während die übrige Gelatine unverändert scheint. (Dies lässt sich wohl dadurch erklären, dass das Wasser, weil es eine höhere Dielektrizitäskonstante hat, als die Gallerte, nach der Kathode wandert, und zwar ist die Wasserentziehung in unmittelbarer Nähe relativ am grössten, weil dort die Stromlinien am dichtesten und das Potentialgefälle am grössten ist.) — Am Schluss sind Versuche mit dreidimensionaler Diffusion ohne Elektrizität beschrieben, die physikalisch recht interessant sind, deren Wiedergabe hier aber zu weit führen würde.

Entladungen.
Strahlende Energie und chemische Energie. Gase.

Entladungen.

Dunkle Entladungen. — M. Berthelot setzt seine im vorigen Jahrbuch[1] beschriebenen Versuche über die chemische Wirkung dunkler elektrischer Entladungen fort.

1. Neue Untersuchungen über das Argon und seine Verbindungen.[2] In dieser Arbeit wurde die Einwirkung von Argon, das der Verfasser mit 30% Stickstoff verunreinigt von Ramsay erhalten hatte und das er von dem Stickstoff befreite, auf eine Reihe organischer Verbindungen unter dem Einfluss dunkler elektrischer Entladungen studirt. Verbindungen der Fettreihe absorbirten kein Argon, wohl aber solche der Benzolreihe. Phenylquecksilber z. B. zeigte nach einigen Stunden der Einwirkung eine intensiv grüne Lichterscheinung, die auch bei Tageslicht sichtbar war, unter Bildung eines Phenylmerkurargons. Sehr deutlich trat diese Lichtwirkung bei Toluol, Benzonitril und Anisol auf, weniger, aber noch deutlich bei

1) Jahrb. **5**. 203—211.

2) Comptes rendus **129**. 71—84.

Cymol und Anilin, während sie bei Phenol, Benzaldehyd und Rhodanbenzol nur schwach bemerkbar war, ebenso bei Furfurol, Thiophen etc.

2. Ueber die Verbindungen von Schwefelkohlenstoff mit Wasserstoff und Stickstoff.[1] Gemische von Schwefelkohlenstoff und Wasserstoff verschiedener Zusammensetzung wurden den dunklen elektrischen Entladungen ausgesetzt und ein festes, gelbes, nach Merkaptan riechendes Kondensationsprodukt erhalten. Die Substanz löst sich in Schwefelkohlenstoff spurenweise und färbt Bleipapier schwarz, entwickelt auch an der Luft schwach Schwefelwasserstoff. Sie hat die Zusammensetzung $C_2H_2S_4$ entsprechend einer übersulfirten Oxalsäure $C_2H_2S_2 + S_2$. Bei genügender Spannung bildet sich nur diese Substanz; ist die Spannung zu schwach, so tritt die Polymerisation des Schwefelkohlenstoffs allein in den Vordergrund. — Stickstoff und Schwefelkohlenstoff dagegen scheinen bei niederer Spannung sich zu verbinden, während bei höherer das CS_2 sich schneller polymerisirt, als es sich mit Stickstoff verbindet. — Ebenso verhält sich eine Mischung von Argon und Schwefelkohlenstoff. Steigert man die Spannung so hoch, dass Funken auftreten, so verbinden sich die beiden Substanzen überhaupt nicht mehr. Die Stoffe verschwinden im Verhältniss $24 CS_2 : A_2$. — Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxyd geben ein gelbes Gemisch der Kondensationsprodukte der beiden Bestandtheile. Dieses löst sich theilweise in Wasser, die Lösung enthält eine Oxysulfosäure, die durch Salzsäure in der Siedehitze oxydirt wird.

3. Bemerkungen über die Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff.[2] Beim Reinigen des Argons vom Stickstoff hat Verfasser einige Beobachtungen über die Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff unter dem Einfluss elektrischer Funken gemacht, die interessant sind wegen der graduellen Bildung der verschiedenen Stickstoffoxyde. Das Reaktionsgefäss war so eingerichtet, dass man die Funkenlänge variiren konnte. Bei bestimmten Funkenlängen hörte die Reaktion auf, bevor soviel Sauerstoff verbraucht war, wie zur Bildung von NO_2 nöthig war, während der Stickstoff völlig verschwunden war. Das in Kalilauge aufgegangene Produkt erwies sich zum grossen Theil als N_2O_3; dasselbe hatte sich der Reaktion schnell durch Diffusion entzogen. Es deutet dies darauf hin, dass zuerst N_2O_3 entsteht, erst in zweiter Linie dasselbe zu NO_2 oxydirt wird,

1) Comptes rendus **129**. 133—136.
2) ib. **129**. 137—139.

und zwar geschieht letzteres so langsam, dass der grösste Theil des N_2O_3 vorher durch die am Boden liegende Kalilauge absorbirt wird.

4. Reaktion von Argon und Stickstoff mit quecksilberhaltigen Radikalen.[1] Quecksilberdimethyl wird bei Gegenwart von Argon durch dunkle Entladungen in Wasserstoff, Methan oder Aethan, und Quecksilber zersetzt. Argon wird dabei nicht absorbirt, wohl aber Stickstoff unter Ausfällung von Quecksilber. Das resultirende Kondensationsprodukt entspricht etwa der Formel $C_{20}H_{34}N_5$. Quecksilberdiphenyl absorbirt Argon unter grüner Luminescenzerscheinung.

Lichtbogen. — Ueber die Reaktion explosiver Gase bei der Einwirkung von elektrischen Funkenentladungen hat W. G. Mixter zwei Arbeiten veröffentlicht: Einige Versuche mit endothermen Gasen[2] und Hypothese zur Erklärung der langsamen Vereinigung explosiver Gase und Gasgemische[3]. Die in Bezug auf ihre Explosivität zu untersuchenden Gase wurden in das geschlossene und mit eingeschmolzenen Platinspitzen versehene Ende eines Barometerrohres gebracht, während das andere sonst offene Ende unter Druck von verschiedener Stärke gehalten ward. Die Höhe der Quecksilbersäule ist das Maass dieses Druckes.

Berthelot und Vieille[4] haben gefunden, dass die Explosivität des Acetylens bei höherem Druck zunimmt, ein Verhalten, dessen Nichtbeachtung schon zu vielen Unglücksfällen Anlass gegeben hat. Mischt man ein anderes brennbares Gas dazu, Wasserstoff oder Methan, so wird die Explosionsgefahr wegen der von diesen Gasen zur Temperaturerhöhung verbrauchten Wärme geringer. Verfasser bestätigt diese Versuche. Bei Druck von unter 2 Atmosphären setzt sich die Zersetzung des Acetylens durch das Gas nicht fort. Je kleiner die das Gas passirenden Funken sind, desto höherer Druck ist nöthig, um die Explosion einzuleiten. Cyan explodirt bei 5 Atmosphären Druck nicht, es scheidet sich Kohle an den Elektroden ab. Andere endotherme Verbindungen, wie NO und NO_2, waren ebenfalls nicht zur Explosion zu bringen.

In der zweiten Arbeit giebt Verfasser folgende Erklärung für die Zunahme der Explosivität mit dem Druck. In der Nähe des Funkens finden chemische Veränderungen statt, die sich aber bei

1) Comptes rendus **129**. 378—379.
2) Am. Journ. of Science **7**. 322—327.
3) ib. **7**. 327—335.
4) Comptes rendus **128**. 777—778.

geringerem Druck, wo die Gase eine grössere mittlere Weglänge und kleinere Geschwindigkeit haben und deshalb ihre Wärme durch Strahlung verlieren, ehe sie mit anderen Gastheilchen zusammentreffen, nicht fortpflanzen, d. h. nicht zur Explosion ausarten können.

N. Hesechus[1] (Ueber den Kugelblitz) hält den Kugelblitz für Stickstoff, der unter dem Einfluss der oscillirenden Entladungen der Luftelektrizität verbrennt. Um seine Hypothese zu prüfen, verband er einen Pol eines Wechselstromtransformators von 10000 Volt mit einer Wasserfläche, den anderen mit einem Draht oder einer Kupferplatte 2—4 cm über der Fläche. Von einer Stelle der Platte ging eine Strahlengarbe aus, die von einer Lichthülle umgeben war. Letztere nahm verschiedene Formen an, Kugel- oder ovale oder sphärische Form und war sehr beweglich. Je nach der Spannung veränderte sie die Farbe von röthlich und gelblich bis bläulich, violett und weiss. Die Wärmewirkung war bis auf zwei Zoll Entfernung unmerkbar. Wurde die Flamme mit einer Glasglocke bedeckt, so füllte sich diese bald mit braunem Stickstoffoxyddämpfen. Die bisher beobachteten atmosphärischen Kugelblitze sollen ganz ähnliche Erscheinungen gezeigt haben. Soviel Referent weiss, ist die Existenz von Kugelblitzen überhaupt noch etwas sagenhaft.

Ueber den Lichtbogen zwischen Metallelektroden[2] und Ueber direkte Verbindung von Stickstoff und Aluminium im elektrischen Lichtbogen[3] sind zwei Arbeiten von L. Arons, die chemisches Interesse haben. Die Spannung, die nöthig ist, zwischen zwei Metallelektroden einen Lichtbogen zu erzeugen, ist nicht nur abhängig vom Metall der Elektroden, sondern auch von der Natur des umgebenden Gases. Nach v. Lang soll die Spannung um so niedriger sein, je geringer der Schmelzpunkt des Elektrodenmetalles ist, abgesehen von Aluminium und Silber. In Stickstoff zeigen aber die Zahlen eine andere Reihenfolge als in Luft. Während man z. B. zwischen Silberelektroden in Luft sehr leicht einen Lichtbogen erzeugen kann, gelingt es in Stickstoff nur äusserst schwer. Verfasser studirte die Veränderungen an Pt, Zn, Cu, Sn, Pb, Fe und Cd-Oberflächen, und zeigt, dass die Metalle sich in Luft mit Oxyd, in Stickstoff mit Nitrid bedecken. Aluminium bedeckt sich reichlich mit grauschwarzem Nitrid, das in Wasser unlöslich ist und mit Kalilauge Ammoniak entwickelt. Silber bedeckt sich nicht mit Nitrid.

---

1) Nautschnoje Obosrenije **7**. 1373—1379. Beibl. z. Wied. Ann. **24**. 200.
2) Physik. Zeitschr. **1**. 53.
3) Naturw. Rundschau **14**. 453—454.

Strahlende Energie und chemische Energie.

Die Beschleunigung der elektrischen Zerstreuung durch Belichtung (s. folgendes Referat) sowie die Leitfähigkeit von durch Uran- oder Röntgenstrahlen bestrahlter Luft, welch letztere sogar eine Zeitlang nach der Belichtung von Bestand bleibt, hat unter anderen Erklärungsversuchen zu einer Ionentheorie Anlass gegeben, nach welcher die Gase in elektrolytisch leitende Ionen zerfallen sollen. Ausser dem vergeblichen Suchen nach einem dem Faraday'schen analogen Gesetz oder nach Ueberführungserscheinungen liefern einige negative Versuche Ueber die vermeintliche Aktivirung des Luftsauerstoffs durch Belichtung von G. Bredig und H. Pemsel[1] einen Beitrag zur Unwahrscheinlichkeit dieser Theorie. Nach ihr müsste Sauerstoff, der unmittelbar nach der Belichtung in eine leicht oxydable Lösung geleitet wird, eine schnellere Oxydation hervorrufen als unbelichteter. Schwefelnatrium, dessen Oxydationsfähigkeit sonst durch die geringsten Störungen stark beeinflusst wird, wurde jedoch ebenso langsam durch mit ultraviolettem Licht, Röntgenstrahlen, Uranstrahlen, langsamer durch mit Phosphorstrahlen belichteten Sauerstoff oxydirt, als durch gewöhnlichen (letzteres hat seine Ursache wahrscheinlich in einer verzögernden Wirkung der mitgeführten Phosphordämpfe). Verfasser halten es für wahrscheinlich, dass durch Belichtung eine schnellere Zerstäubung des zu oxydirenden, lichtempfindlichen Materials und damit eine grössere Zerstreuungsfähigkeit, wie auch die durch diese Staubtheilchen bewirkte Leitfähigkeit der Gase veranlasst wird; es sind eben auch besonders die stark lichtempfindlichen Stoffe, wie Silbersalze, Sulfide und bleichende organische Stoffe, die bei Belichtung elektrische Ladungen stark zerstreuen. Die Resultate der Arbeit sind also: 1. Bei Oxydationsbeschleunigung durch Belichtung wird nicht das Sauerstoffgas, sondern der zu oxydirende Körper aktivirt. 2. Diese Aktivirung, wie die elektrische Zerstreuung kann ebenso gut durch Zerstäubung, wie durch Ionenbildung erklärt werden.

Ein sehr interessanter Vortrag Ueber die Zerstreuung elektrostatischer Ladungen durch Belichtung[2] liegt von O. Knoblauch vor, dessen experimentelle Grundlagen eingehender in einer gleichbenannten Arbeit[3] mitgetheilt sind. Eine Reihe von Substanzen hat die Eigenschaft, wenn sie negativ elektrostatisch ge-

1) Arch. f. wissensch. Photogr. **1**. 33—42.
2) Zeitschr. f. Elektroch. **6**. 99—101.
3) Zeitschr. f. physik. Chem. **29**. 527—545.

laden sind, diese Ladung in Folge von Belichtung abzugeben. Verfasser brachte die zu untersuchenden Substanzen in einen isolirten Blechkasten, der mit der Erde und einem Quadrantenpaar eines Elektrometers kurz geschlossen werden konnte. Unter demselben schwebte ein ebenfalls isolirtes Drahtnetz, das mit dem anderen Quadrantenpaar verbunden war und mit Hilfe einer Zamboni'schen Säule geladen werden konnte. Hebt man nun den Erdschluss auf, so muss, wenn die Substanz ihre Ladung nicht zerstreut, d. h. an die umgebende Atmosphäre abgiebt, das Quadrantenelektrometer in Ruhe bleiben. Dies ist nun bei allen untersuchten Substanzen der Fall, wenn sie unbelichtet sind, ebenso bei Belichtung in dem Falle, dass das Drahtnetz negativ, d. h. die Substanz durch Influenz positiv geladen ist. Bei negativer Ladung und Belichtung jedoch tritt bei gewissen Substanzen Zerstreuung ein. Da die Elektrizitätszerstreuung mit chemischen Veränderungen der belichteten Substanz verbunden ist, so war anzunehmen, dass alle lichtempfindlichen Substanzen zerstreuen würden. Es zeigte sich jedoch, dass es nur diejenigen thaten, die durch Belichtung eine Oxydation erleiden. Bleisulfid, Arsentrisulfid und Antimontrisulfid werden bei Belichtung durch den Luftsauerstoff zu Sulfaten oxydirt, wie von Schönbein (1850) gefunden ist, und besitzen ein lichtelektrisches Zerstreuungsvermögen, wie auch Silbersulfid, Quecksilbersulfid, Mangansulfür, Zinnsulfür, Kupfersulfid, Schwefeleisen, -chrom und -wismuth. Wahrscheinlich werden alle Schwefelverbindungen bei Belichtung zu Sulfaten oxydirt und besitzen Zerstreuungsvermögen. Sulfate, die nicht oxydirt werden können, besitzen dasselbe nicht. Lichtempfindliche Farbstoffe, von denen man zwar nicht weiss, aber annimmt, dass ihre Veränderungen im Licht Folge von Oxydation sind, zeigen ebenfalls negativ elektrisches Zerstreuungsvermögen, z. B. u. a.: Anilinviolett, Diphenylrosanilin, Triphenylrosanilin, Safranin, Phenosafranin, Kongoroth, Nigrosin, Safrosin, Methylenblau, Erythrosin, Pararosanilin, Metanitranilin, Chrysanilin, Rose bengale, Indigo, Galleïn, Bismarckbraun, Purpurin in alkalischer Lösung, Cyanin fest und in wässeriger Lösung, die Leukobase des Malachitgrüns, ebenso wie dieses selbst, u. s. w. Eine Zerstreuung zeigten ferner eine Reihe von Substanzen, die in Folge ihrer reduzirenden Wirkung in der Photographie als Entwickler zur Verwendung kommen, so die Lösungen von Hydrochinon, Pyrogallol, Rhodinal, Metol und Eikonogen (welch letzteres auch im festen Zustande zerstreut). Die Annahme, dass die elektrische Zerstreuung mit der Oxydation des belichteten Körpers in ursächlichem Zusammenhange steht, wird dadurch bestätigt, dass eine Reihe von Körpern, die zwar licht-

empfindlich sind, aber sich im Lichte nicht oxydiren, auch keine Zerstreuung beobachten lassen. Es seien genannt: Chininsulfat, das sich unter Wasseraufnahme in Chinidin verwandelt; Quecksilberoxydul, das in HgO und Hg zerfällt; Quecksilberoxyd, das zu Quecksilber reduzirt wird; endlich Quecksilberjodür, das an Lichtempfindlichkeit dem Chlorsilber an die Seite zu stellen ist, ohne dass es eine elektrische Zerstreuung erkennen liesse; es zersetzt sich im Lichte ebenfalls ohne Sauerstoffaufnahme. Die photochemische Veränderung des Kupferchlorürs wird auf eine Oxydation zurückgeführt, dem entsprechend zeigt dasselbe auch eine starke Zerstreuung. Ebenso wird bei der Zerstreuung des lichtempfindlichen Kupferbromür, Thalliumjodür und Bleijodid der Stauerstoff im Spiele sein. Schliesslich wird die Annahme eines Zusammenhanges zwischen Oxydationsfähigkeit und Zerstreuung durch die von Elster und Geitel aufgefundene Gesetzmässigkeit gestützt, dass die Amalgame der Metalle, die in der elektrischen Spannungsreihe in der Nähe des Zinks stehen, ein Zerstreuungsvermögen besitzen, dessen Stärke mit der Stellung in der Spannungsreihe parallel geht.[1] Es sind dies aber gerade die sogen. unedlen Metalle, die sich eben leicht oxydiren.

Zur Erklärung kann folgende Betrachtung dienen. Die Aktivirung des Sauerstoffs scheint an die Nähe fester und flüssiger Körper gebunden zu sein, d. h. daran, dass er an der Oberfläche derselben adsorbirt ist (vergl. Bredig und Pemsel S. 226). Das durch die Aktivirung hervorgerufene Oxydirungsbestreben kann sich nur bei Anwesenheit oxydirbarer Körper bethätigen und ist, wie obige Versuche zeigen, mit dem Fortgang negativer Elektrizität verbunden. Da letzteres an das Wandern materieller Theile gebunden ist, so ist anzunehmen, dass es negativ geladene, bei der Oxydation gebildete Sauerstoffionen sind, die den Elektrizitätstransport übernehmen. Dadurch ist aber erklärt, dass nur negative Elektrizität zerstreut wird, und ferner, dass nur oxydable Körper Zerstreuungsvermögen besitzen. Das Hallwach'sche Phänomen, d. h. die Thatsache, dass sich gewisse Körper, wie Zink etc., im Lichte positiv elektrisch laden, findet hierdurch seine Erklärung, da die Sauerstoffionen negative Elektrizität mit fortnehmen und das Zink positiv geladen zurücklassen. — Die Untersuchung des Zerstreuungsvermögens hat insofern technische Bedeutung, als sie zur Beurtheilung der Lichtempfindlichkeit, d. h. der Oxydirbarkeit von Farbstoffen, benutzt werden kann. Zerstreuende Farbstoffe werden nicht lichtecht sein, nicht zerstreuende

1) Wied. Ann. **43**. 225 (1891).

wären dann weiter zu untersuchen, ob sie unter Lichteinfluss Veränderungen erleiden, bei denen die umgebende Luft nicht betheiligt ist.

Die Fähigkeit der von gewissen Baryumsalzen in Folge des Radiumgehaltes ausgesandten Strahlen, Sauerstoff in Ozon zu verwandeln, die Demarcay nachgewiesen hat, lässt darauf schliessen, dass die Ausstrahlung mit Verlust an freier Energie, d. h. mit chemischen oder physikalischen Veränderungen der strahlenden Substanz verbunden ist, wenn auch bisher solche Veränderungen nicht nachgewiesen werden konnten. P. Curie und Frau ist in einer Arbeit Chemischer Effekt der Becquerelstrahlen [1] der Nachweis gelungen, dass die in gewöhnlichem Zustande rein weissen Salze Baryumchlorid und Radiumchlorid nach einer gewissen Zeit der Abgabe strahlender Energie gelb werden, was wahrscheinlich mit molekularen Veränderungen zusammenhängt.

P. Villard hatte im vorigen Jahre gezeigt [2], dass die chemische Wirkung der Röntgenstrahlen auf Platinbaryumcyanür (Braunfärbung) durch Sonnenlicht wieder rückgängig gemacht wird. Diese Angaben werden in diesem Jahre bestätigt und vervollkommnet.[3] Gleiche Erscheinungen treten bei photographischen Platten auf, die, wenn sie erst ganz mit Röntgenstrahlen, sodann zur Hälfte mit Sonnenlicht belichtet werden, beim Entwickeln zur Hälfte schwarz werden, während die andere doppelt belichtete Hälfte grau wird, sogar oft weiss bleibt. Am stärksten wirken die sonst auch aktivsten Sonnenstrahlen in der Nähe der *G*-Linie. Ein zweites Maximum liegt zwischen *B* und *C*.

Wie P. Curie und Frau nachwiesen (Chemische Wirkungen, erzeugt durch Bequerelstrahlen [4]), wird durch die Bequerelstrahlen Glas schwarz gefärbt. P. Villard (Ueber die chemische Wirkung der X-Strahlen [5]) fand, dass auch Röntgenstrahlen Glas verändern. Wird das Glas einer Röntgenröhre der Antikathode gegenüber mit Aluminium bedeckt, so wird das Glas an den Stellen, wo Kathodenstrahlen und Röntgenstrahlen auftreffen, reduzirt und färbt sich schwarz, wo nur X-Strahlen auftreffen, wird das Glas violett. Die violette Farbe ist vermuthlich durch die Oxydation des stets anwesenden Mangans zu erklären.

---

1) Comptes rendus **129**. 823—825.
2) ib. **126**. 1414. (1898.)
3) ib. **128**. 237—239.
4) ib. **129**. 823—825.
5) ib. **129**. 882—883.

J. Precht[1] prüft in einer Arbeit: Gesetz der photographischen Wirkung der Röntgenstrahlen, die Abhängigkeit der Wirkung von dem Abstand und der Zeit, und fand das Röntgen'sche Gesetz bestätigt, dass die Strahlung einer Röntgenröhre mit dem Quadrat der Entfernung abnimmt. Verhalten sich die Expositionszeiten wie die Quadrate der Entfernungen, so sind die Wirkungen auf der Platte gleich, d. h. kleine Intensität der Strahlen kann durch Verlängerung der Expositionszeit kompensirt werden.

Die bei medizinischen Anwendungen der Röntgenstrahlen beobachteten Wirkungen auf die den Strahlen ausgesetzte Haut hat H. Bordier und Salvador[2] zu einer Untersuchung veranlasst (Elektrolytische Wirkungen in der Nähe einer Crookesschen Röhre), ob unter dem Einfluss der Entladungen zwei in eine gleichförmige elektrolytische Zelle tauchende gleiche Elektroden eine Potentialdifferenz aufweisen, und ob diese Potentialdifferenz nur von den Röntgenstrahlen oder von den Entladungen überhaupt veranlasst werde. Die Entladungen entstammen offenbar den elektrischen Wellen, die beim Schliessen und Unterbrechen des Primärstromes entstehen, und da die der Unterbrechung eine grössere elektromotorische Kraft haben, so ist anzunehmen, dass die in der Nachbarschaft der Entladungen auftretenden Wirkungen zum grossen Theil durch die Unterbrechung veranlasst werden, folglich, dass auch elektrolytische Wirkungen im Sinne des Unterbrechungsstromes eintreten müssen. Kupferplatten in Kupfersulfat und Zinkplatten in Zinksulfat wurden in ein Galvanometer kurz geschlossen und in die Nähe der Entladungsröhren gebracht. Sowie die Entladungen begannen, zeigte sich in beiden Fällen ein Strom, der mit der Dauer der Einwirkung langsam wuchs, und zwar in der Richtung im äusseren Stromkreise von der der Anode der Röntgenröhre gegenüberstehenden Elektrode zu der der Kathode gegenüberstehenden, und in gleichem Sinne und gleich stark, ob die Röntgenstrahlen direkt auf den Elektrolyten gerichtet waren oder nicht. Die Wirkung scheint also von den dunklen Entladungen, nicht von den Röntgenstrahlen auszugehen, auch ist der Sinn der Polarisation der Elektroden entsprechend den oben gemachten Voraussetzungen. Mit der Entfernung des Elektrolyten von den Röhren nahm diese induzirte Polarisation stark ab, ebenso hat der innere Widerstand der Crookesschen Röhren einen Einfluss dahingehend, dass mit seinem Steigen

1) Arch. f. wissensch. Photogr. 1. 260—268; Physik. Zeitschr. 1. 48.

2) Compt. rendus 128. 1511—1513.

auch die Wirkung steigt. Auch dies lässt die oben gemachte Annahme, dass die Unterbrechungswellen es allein sind, die die Polarisation veranlassen, gerechtfertigt erscheinen.

Gase.

Ein Vortrag von W. Kaufmann: Ueber Ionenwanderung in Gasen,[1] giebt eine gute Uebersicht über die Arbeiten, die diesen Gegenstand betreffen. Da bisher im Jahrbuch keine Rücksicht auf dieses Gebiet genommen ist, sei aus dem geschichtlichen Theil des Vortrages einiges mitgetheilt. Die Anschauung, dass es möglich sein muss, die Erscheinungen der Elektrizitätsleitung in Gasen durch Bewegung geladener Massentheilchen, der Ionen, zu erklären, ist von W. Giese[2] ausgesprochen und von Schuster[3], Arrhenius[4], Elster und Geitel[5], Föppl[6] u. A. weiter ausgeführt. Durch das Leitendwerden der Gase durch Bestrahlung mit Röntgen-, Uran- oder ultravioletten Strahlen erhält die Anschauung weitere Stützen. Da die Leitung solcher Gase unabhängig vom Strome ist und in Folge dessen auch die kleinste elektromotorische Kraft im Stande ist, einen Strom durch sie zu unterhalten, ferner im Gegensatz zu den verdünnten Lösungen die Geschwindigkeit der Ionen der elektrischen Kraft porportional ist, ist es nicht schwer den Vorgang rechnerisch zu verfolgen. Unter Annahme der elektrolytischen Dissociation in Gasen müsste man analog der wässerigen Lösung eine der E. M. K. proportional wachsende Stomstärke erwarten. Dass dies nicht zutrifft, sondern dass die Stromstärke nur bis zu einem Grenzwerth steigt, der durch keine noch so grosse E. M. K. gesteigert werden kann, lässt sich durch Betrachtung des Dissociationsgleichgewichts voraussehen. Die Gleichgewichtsbedingung beim Zerfall eines Moleküls in zwei einwerthige Ionen ist:

$$q = an^2,$$

wo q die Zahl der pro Sekunde in der Volumeinheit erzeugten, an^2 die Zahl der gleichzeitig verschwindenden Ionen, n ihre Konzentration und a eine Konstante ist. Werden durch einen elektrischen Strom in dem dissociirten Volumen v pro Sekunde J-Ionen zerstört, so lautet die Gleichgewichtsbedingung:

$$\int q\,dv = a\int n^2 dv + J.$$

1) Physik. Zeitschr. **1**. 22—25.
2) Wied. Ann. **17**. 1 und 236 (1882), **37**. 576, **38**. 403 (1889).
3) Proc. Roy. Soc. **37**. 317 (1884) und **47**. 526 (1890).
4) Wied. Ann. **32**. 565 (1887) und **33**. 638 (1888).
5) ib. **37**. 315, **38**. 27 (1889).
6) ib. **34**. 222 (1888).

Da $a\int n^2 dv$ immer positiv ist, so kann J nie grösser als $\int q dv$, d. h. als die Gesammtzahl der pro Sekunde erzeugten Ionen sein. In Flüssigkeiten werden solche Sättigungsströme selten vorkommen, weil q, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit der Ionenerzeugung, im Allgemeinen zu gross ist.

Betrachtet man einen Kondensator von dem Querschnitt F und der Länge l, und setzt:

$$\int q dv = q \cdot F \cdot l,$$
$$J_{\text{max.}} = j_{\text{max.}} \cdot F,$$

so folgt für die Stromdichte des Sättigungsstromes:

$$j_{\text{max.}} = q \cdot l,$$

d. h. der Strom nimmt mit zunehmendem Plattenabstand zu, ein scheinbar paradoxes Resultat, das aber durch Versuche bestätigt worden ist.

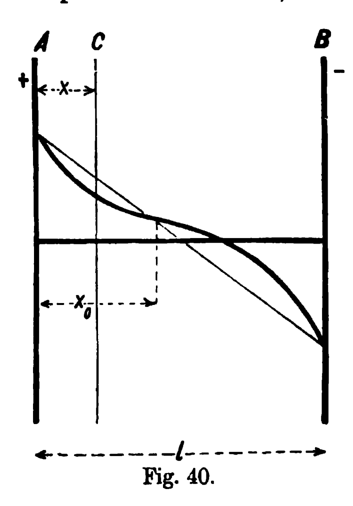


Fig. 40.

Ferner: Ist in Fig. 40 A die Anode, B die Kathode eines Kondensators, so ist die durch eine Ebene C in Abstand x von der Anode wandernde Anzahl positiver Ionen, Sättigungsstrom vorausgesetzt,

$$qFx,$$

die entsrechpende Anzahl negativer Ionen beträgt:

$$qF(l - x).$$

Bezeichnet man mit $X = -\frac{d\Phi}{dx}$ das Potentialgefälle an dem betrachteten Punkte, mit k_1 und k_2 die Beweglichkeit des + resp. — Ions, d. h. seine Geschwindigkeit im Potentialgefälle = Eins, mit n_1 resp. n_2 die Ionenkonzentration, so ist:

$$k_1 n_1 X = qFx,$$
$$k_2 n_2 X = qF(l - x),$$

oder

$$n_1 - n_2 = \frac{qF}{X}\left(\frac{x}{k_1} - \frac{l - x}{k_2}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Es muss also in genügend kleinem Abstande von jeder Elektrode stets ein Ueberschuss von Ionen der entgegengesetzten Art, d. h. eine räumliche Ladung, vorhanden sein. Nun ist aber nach der Poisson'schen Gleichung:

$$4\pi(n_1 - n_2) = \frac{dX}{dx} = -\frac{d^2\Phi}{dx^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Daraus folgt für den Potentialverlauf zwischen den beiden Platten, der ohne Bestrahlung annähernd geradlinig ist, eine Kurve von der in der Fig. 40 dargestellten Form. Die Asymmetrie rührt von der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit beider Ionenarten her; der Wendepunkt der Kurve $\left(\frac{d^2 \Phi}{dx^2} = 0\text{, also } n_1 = n_2\right)$ ist noch durch die Gleichung

$$\frac{x_0}{l - x_0} = \frac{k_1}{k_2}$$

gegeben. Solche Kurven sind von C. D. Child und J. Zeleny thatsächlich beobachtet worden. Es ergiebt sich aus ihnen für Luft eine etwas grössere Geschwindigkeit des negativen Ions. Die numerische Bestimmung von k_1 und k_2 ist von J. J. Thomson und seinen Schülern ausgeführt worden.

Im Folgenden seien die angewandten Methoden kurz skizzirt. Ist keine E. M. K. angelegt, so ist die Ionenkonzentration durch die Gleichung gegeben:

$$n = \sqrt{\frac{q}{a}} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

n lässt sich dadurch bestimmen, dass durch einen Pendelunterbrecher kurz hintereinander zuerst die Bestrahlung unterbrochen wird und dann durch Anlegen einer sehr hohen E. M. K. sämmtliche in diesem Augenblicke vorhandenen Ionen in einen Messkondensator entladen werden. Ist Q die in letzterem aufgefangene Elektrizitätsmenge, so ist

$$n = \frac{Q}{Fl} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (4)$$

Legt man andererseits eine sehr kleine E. M. K. an, so dass n durch den Strom ausser in unmittelbarer Nähe der Elektroden nicht merklich geändert wird, so ist die entstehende Stromdichte:

$$j = n(k_1 + k_2)\frac{E}{l}, \quad \ldots \ldots \quad (5)$$

wobei E die Potentialdifferenz der Platten ist. Aus den Gleichungen (4) und (5), die lauter beobachtbare Grössen enthalten, ist $(k_1 + k_2)$ ohne Weiteres berechenbar.

In der folgenden Tabelle stehen die von E. Rutherford[1] erhaltenen Werthe für $(k_1 + k_2)$, von Kauffmann berechnet. Die Werthe lauten etwas anders, als sie Rutherford selbst angiebt, in Folge eines Rechenfehlers desselben.

1) Phil. Mag. (5) **44**. 422. (1897.)

Tabelle I.

Gas	(k_1+k_2)	M (Mol.-Gew.)	$(k_1+k_2)\sqrt{M}$
H_2	12,7	2	17,9
O_2	2,47	32	14
N_2 (Luft)	2,88	28	15,3
CO_2	2,07	44	13,6
SO_2	0,912	64	7,3
Cl_2	1,9	70	15,7
HCl	2,61	36	15,6

Zwischen den Beweglichkeiten und den Molekulargewichten scheint eine höchst einfache Beziehung zu bestehen, indem — mit Ausnahme von SO_2 — die Beweglichkeit umgekehrt proportional der Wurzel aus dem Molekulargewicht zu sein scheint.

Die obigen Zahlen stellen die Summe beider Beweglichkeiten dar. Um k_1 und k_2 einzeln zu bestimmen, bedarf es noch einer zweiten Messung; J. Zeleny bestimmte das Verhältniss k_2/k_1 nach einer Methode, die zwar nicht ganz einwandsfrei zu sein scheint, welche jedoch jedenfalls angenähert richtige Werthe ergiebt. Zeleny blies nämlich Luft in Richtung der elektrischen Kraft durch die in diesem Falle aus einem Drahtnetz bestehenden Elektroden hindurch und regulirte die elektrische Kraft für positive resp. negative Ladung der einen Platte so, dass bei konstant gehaltener Strömungsgeschwindigkeit gleich viel + oder — Elektrizität in die andere Platte einströmte. Die hierzu nöthigen Potentialdifferenzen verhalten sich umgekehrt wie die Beweglichkeiten.

Tabelle II.

Gas	k_2/k_1
Luft	1,24
N_2	1,23
O_2	1,24
H_2	1,14
Leuchtgas	1,15
CO_2	1,00
NH_3	1,045
C_2H_2	0,985
N_2O	1,105

Von grossem Interesse ist nun die Frage, ob die Natur der Ionen verschieden ist oder dieselbe, wenn sie durch verschiedene Ursachen erzeugt werden. E. Rutherford[1] hat deshalb auch für

1) Proc. Cambr. Soc. 9. (8) 401. (1898.)

Luft, welche durch ultraviolette Strahlen leitend gemacht ist, die Wanderungsgeschwindigkeit untersucht. Das ultraviolette Licht wirkt bekanntlich nicht direkt auf ein bestrahltes Gas ein, sondern nur durch Bestrahlung einer negativ geladenen Grenzschicht; es gelangen deshalb nur negative Ionen in das Gas. Die Methode zur Bestimmung der Beweglichkeit war folgende. Einem durch eine sinusförmig verlaufende E.M.K. geladenen Drahtnetz stand eine mit einem Elektrometer verbundene Platte gegenüber, welche durch das Netz hindurch bestrahlt wurde. Die Ionen, welche nur während der positiven Halbschwingung, d. h. negativen Influenzirung der Platte, in das Gas gelangen, vermögen während dieser Zeit nur einen ganz bestimmten, von der Amplitude der angewandten E. M. K. und der Beweglichkeit abhängigen Weg zurückzulegen; wenn das Drahtnetz weiter entfernt ist als diese Strecke, so kehren sie sämmtlich zu der Platte zurück und das Elektrometer bleibt in Ruhe. Ist dagegen die Entfernung kürzer, so tritt ein Theil der Ionen in das Drahtnetz und die Platte nimmt eine allmählich steigende positive Ladung an. In der folgenden Tabelle sind die Resultate für drei Gase von 760 mm Druck angegeben.

Tabelle III.

Gas	k_2 (Ultraviol.)	k_2 (X-Strahlen)
Luft	1,6	1,59
H_2	5,2	5,8
CO_2	1,07	1,03

Die durch ultraviolettes Licht erzeugten Ionen haben also dieselbe Beweglichkeit wie die durch X-Strahlen erzeugten. Für niedrigere Drucke bis 34 mm fand Rutherford die Beweglichkeit genau umgekehrt proportional dem Drucke. Auch für die durch Uranstrahlen erzeugten Ionen hat E. Rutherford[1] dieselbe Beweglichkeit gefunden.

Ganz andere, und zwar viel kleinere Werthe fand Mc. Clelland[2] in Flammengasen; seine Zahlen stimmen dagegen leidlich mit den schon viel früher von S. Arrhenius[3] gefundenen Zahlen für in Flammen leitende Salzdämpfe; es liegt die Vermuthung nahe, dass bei der Leitung der Flammengase nicht die gasförmigen Verbrennungsprodukte (CO_2 und H_2O) die Leitung bedingen, sondern metallische (z. B. Na-)Ionen, die ja bei einer in freier Luft brennenden Flamme stets vorhanden sind.

1) Phil. Mag. (5) **47**. 109. (1899.)
2) ib. (5) **46**. 29. (1898.)
3) Wied. Ann. **42**. 18. (1891.)

Hier mag noch eine von J. J. Thomson[1] ausgeführte Untersuchung erwähnt werden, welche den Zweck hatte, den absoluten Werth der Ladung eines einzelnen Ions zu bestimmen. Er fand für die Ladung eines einzelnen Stickstoff- und ebenso für die eines Wasserstoff-Ions den Werth von etwa

$$6 \text{ bis } 7 \times 10^{-10}$$

elektrostatischen Einheiten, einen Werth, der der Grössenordnung nach ganz gut mit dem übereinstimmt, den nach der kinetischen Gastheorie ein elektrolytisches Ion im Gaszustande haben müsste.

In einer weiteren Arbeit: Ueber die Theorie der Elektrizitätsleitung durch Gase vermittelst geladener Ionen[2] leitet J. J. Thomson Gleichungen für die Beziehung zwischen elektrischer Intensität und dem Abstand von den Platten ab, die für den Fall paralleler Platten mit konstanter Potentialdifferenz und unter Annahme gleicher Geschwindigkeit beider Ionen (d. h. $k_1 = k_2$) aussagen, dass die Kurven, Intensität — Abstand von den Platten, an beiden Platten schnell abfallen und auf der übrigen Strecke fast konstant sind. Ist k_2/k_1 gross, so fällt die Kurve von der negativen Platte steil ab, bleibt eine Zeit lang konstant, um nach der positiven wieder etwas zu steigen. Ist die Ionisationsgeschwindigkeit durch eine ganze Entladungsröhre konstant, so zeigt die Kurve der Ionenkonzentration längs der Röhre zwei Stellen grösster Ionisation. Die stärkste liegt gerade ausserhalb des dunklen Raumes, die andere an der Anode. Im positiven Licht findet Wiedervereinigung statt. Die von der positiven Elektrode ausgehenden Ionen wandern nach der Kathode, treffen unterwegs die negativen Ionen, mit denen sie sich unter Lichterscheinung (das positive Licht) vereinigen. Im dunklen Trennungsraume sind die positiven Ionen erschöpft.

Die Frage: Besitzen verdünnte Gase elektrolytische Leitfähigkeit? wird von E. Bouty mit nein beantwortet, wie S. 109 berichtet ist. Nach ihm sind die Gase absolute Dielektrika, die dunkle elektrische Entladungen passiren lassen, wenn man die Spannung über bestimmte Werthe steigert und so die elektrische Elastizitätsgrenze der Gase überschreitet. In einer weiteren Arbeit: Ueber die dielektrische Kohäsion verdünnter Gase[3] untersucht Verfasser diese Elastizitätsgrenze eingehender. „Diese Intensität f des elektrostatischen Feldes, die den Elektrizitätsdurchgang durch ein Gas er-

1) Phil. Mag. (5) **46**. 528. (1898.)
2) ib. (5) **47**. 253—268.
3) Comptes rendus **129**. 204—206.

zwingt, ist ein Maass des Hindernisses, welches das Gas dem Zusammenbrechen des dielektrischen Gleichgewichts entgegensetzt oder, wie man sich auch ausdrücken kann, ein Maass der dielektrischen Kohäsion des Gases.“ Sie (f) ist eine Funktion des Druckes p, deren Werth Verfasser zu bestimmen sucht. Er fand die Formel

$$f = A\left(1 + Bp + \frac{C}{p}\right);$$

sie repräsentirt eine Hyperbel, die der f-Achse und der Geraden $f = A(1 + Bp)$ asymptotisch sich nähert. Die „elektrische Kohäsion“ ist sehr gross bei den Crookes'schen Röhren, nimmt mit wachsendem Druck ab, um nach Passiren eines Minimums zu den grossen Werthen für Atmosphärendruck zu steigen. Verfasser giebt folgende Erklärung. Es ist wahrscheinlich, dass die Gasmoleküle in zwei verschiedenen Weisen wirken, um die dielektrische Kohäsion des Aethers, die unendlich ist, zu modifiziren. Sind die Gase sehr verdünnt, sozusagen isolirt, so wirken sie nur dadurch, dass sie die Gleichförmigkeit des Aethers durchbrechen. Daher überwiegt der Ausdruck mit $\frac{1}{p}$ bei sehr geringen Drucken. Wenn die Moleküle sich nahe genug liegen, scheint ihre wechselweise Einwirkung aufeinander sich dahin zu bethätigen, dass die resultirende Kohäsion proportional ihrer Anzahl verstärkt wird. Bei höheren Drucken wird also der Ausdruck mit p überwiegen.

Verfasser macht Versuche mit Luft, Leuchtgas, Kohlensäure und Wasserstoff. Der Koeffizient B zeigte sich unabhängig von der Natur der Gase; $\frac{B}{C}$ ist gleich 4,4 (p in Millimeter Quecksilber ausgedrückt) und A scheint mit dem Molekulargewicht zu wachsen. — Setzt man $A = 1$ für H_2, so ist A für

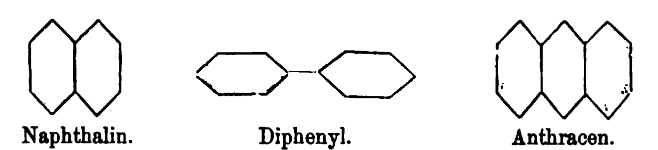
H_2	1,00,
Leuchtgas . .	1,16,
Luft	1,40,
CO_2	1,55.

W. Kauffmann hat gefunden, dass das Verhalten von Dämpfen gegen Teslaschwingungen[1] durch ihre Konstitution beeinflusst wird. Bringt man Flüssigkeiten in zugeschmolzene Glasröhren, aus denen durch Sieden der Flüssigkeiten fremde Gase ausgetrieben sind, so kann man durch Temperaturänderung die Dichte der Gase verändern. Die Gase zeigen verschiedene Leuchtkraft, wenn sie dem

---

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 6. 87—91.

Einfluss periodisch wechselnder elektrischer Kräfte, z. B. Teslaschwingungen ausgesetzt werden; die Intensität des Leuchtens scheint von der Konstitution abzuhängen. Da die meisten Gase mehr oder weniger zersetzt werden, und die Zersetzungsprodukte noch nicht untersucht werden konnten, so sind die Versuche nicht ganz einwandsfrei, doch kann man schon ziemlich bestimmt sagen, dass aromatische Verbindungen unvergleichlich grössere Leuchtkraft besitzen als aliphatische (die Einzelheiten sind bereits in früheren Arbeiten veröffentlicht[1]). Das Leuchten tritt auf bei Kohlenwasserstoffen, Aminen und Phenolen. Von den Kohlenwasserstoffen leuchten nur mehrkernige Benzolderivate wie



Naphthalin. Diphenyl. Anthracen.

Benzol selber leuchtet wenig, noch weniger seine Homologen. Aniline leuchten stets, wenn sie keine Halogene und Nitrogruppen enthalten, die das Leuchtvermögen überall stark zurückdrücken. Dagegen erhöht die Amidogruppe die Leuchtkraft. Alkylirung der Amidogruppe begünstigt, Acetylirung hemmt die Leuchtkraft. Auch Hydroxyl wirkt günstig, doch weniger als die Amidogruppe. Acetylirung der Hydroxylgruppen hebt das Leuchten immer auf, Alkylirung wirkt fördernd.

Da die Ursache des Leuchtens im Benzolring zu suchen ist, muss dieser in leuchtfähigen Körpern in anderem Zustande sein als in nichtleuchtenden, und zwar scheint, da das Leuchten durch die Gruppen begünstigt ist, die die Färbung eines Körpers steigern, der chinoïde Charakter der Substanzen mit der Leuchtkraft zusammenzuhängen. Da aber Chinone selber nicht leuchten, muss man annehmen, dass in den leuchtenden Körpern der Benzolring in naher Beziehung zum Chinonring steht, d. h. sich leicht in ihn umwandelt.

1) Zeitschr. physik. Chem. **26**. 719 (1898), **27**. 519 (1898), **28**. 688 (1899).

Elektroanalyse.

(Bearbeitet von F. W. Küster in Clausthal.)

H. Nissenson[1] hat die „Elektrolytische Einrichtung des Centrallaboratoriums der Aktiengesellschaft zu Stolberg und in Westfalen“ ausführlich beschrieben. Da dem Verfasser eine langjährige, sehr ausgedehnte Erfahrung auf diesem Gebiete zur Verfügung steht, die in dem vorliegenden Aufsatze niedergelegt wurde, so sollen Interessenten ganz besonders auf letzteren hingewiesen werden.

In einer Arbeit „Trennung und Bestimmung des Bleies auf elektrolytischem Wege in seinen Hauptlegirungen und in industriellen Metallen“ theilt A. Hollard[2] seine diesbezüglichen Erfahrungen mit. Die Angaben über die Bestimmung des reinen Bleies enthalten nichts Neues. Als Elektroden werden ein rauher Platinkonus und eine Platinspirale empfohlen. Ferner wird das vom Verfasser angewendete Verfahren beschrieben, wenn es sich um die Abscheidung des Bleies aus Handelszink, aus Zinnbleilegirungen, aus Handelszinn, aus Hartblei, aus Handelsantimon, aus Handelskupfer, aus Messing und aus Bronzen handelt. Auch in diesen Angaben ist wohl kaum etwas Neues zu finden.

Als ein Zeichen dafür, dass sich die Elektroanalyse auch in Frankreich mehr und mehr einbürgert, kann das Erscheinen des „Traité d'Analyse Chimique quantitative par électrolyse“ von J. Riban[3] betrachtet werden. Der Verfasser, Professor für analytische Chemie an der Universität Paris, behandelt das ganze Gebiet der Elektroanalyse ziemlich ausführlich und vollständig. Das Buch, 304 Seiten mit 96 Abbildungen, zerfällt in vier Abtheilungen: Allgemeines, Bestimmung einzelner Metalle, Trennungen und Analyse technisch wichtiger Mineralien. Im allgemeinen Theile ist die Darstellung im Grossen und Ganzen präzis und klar, nur spukt auch hier der französische Erbfehler, das unglückselige Berthelot'sche Prinzip der grössten Arbeit, das schon so viel Verwirrung angerichtet hat. Sollten unsere lieben Nachbarn wirklich nicht wissen, dass dieses sogenannte Prinzip schon so und so oft als ganz unhaltbar, als grundfalsch nachgewiesen worden ist? Sehr zu bedauern ist der vollständige Mangel von Literaturangaben im Buche, wodurch das so wünschenswerthe Zurückgehen auf die Quellen sehr erschwert ist.

1) Zeitschr. f. Elektroch. **6**. 221—226.

2) Bull. Soc. Chim. Paris (3) **19**. 911—915.

3) Paris, Masson & Co.

Noch ein zweites Buch über Elektroanalyse ist im Berichtsjahre in Frankreich erschienen, nämlich die „Analyses électrolytiques“ von Ad. Minnet.[1] Dasselbe umfasst 174 Seiten und bringt nach einer kurzen einleitenden Uebersicht über Instrumente, elektrochemische Konstanten etc. zunächst die Fällungen einzelner Metalle, dann die Trennungen, Analysen von Legirungen etc. Die Zersetzungsspannungen hat auch dieser Autor einfach nach der bei den Franzosen so beliebten Manier aus den Wärmetönungen berechnet, so dass die hierüber gemachten Angaben zum Theil nicht unbeträchtlich fehlerhaft sind.

Cl. Winkler[2] schlug vor, bei elektrolytischen Metallfällungen statt der Elektroden aus Platinblech solche aus Drahtgewebe zu verwenden. Hierdurch wird die Stromvertheilung eine gleichmässigere und die Zirkulation des Elektrolyten wird weniger behindert, auch haften viele Niederschläge sehr viel besser. Da sich die Niederschläge in besserer Form niederschlagen, so kann man rascher arbeiten, man kommt oft mit dem vierten Theil der sonst erforderlichen Zeit aus. Der Referent kann übrigens die grossen Vorzüge der Elektroden aus Drahtgewebe aus eigener Erfahrung durchaus bestätigen, denn er hat dieselben schon vor mehr als drei Jahren im Nernst'schen Laboratorium anwenden lassen. Später wurden sie dann auch von H. Paweck[3] empfohlen, der sie im Besonderen für die Bestimmung des Zinkes vorgeschlagen hat.

J. Riban[4] beschrieb die Apparate, deren er sich für die Elektroanalyse bedient. Um eine gut definirte, überall gleichmässige Stromdichte zu erhalten, giebt er der Kathode und der Anode die Gestalt von Halbkugeln und sorgt für eine genau konzentrische Anordnung. Das Elektrolysirgestell gestattet, die Elektroden nach allen drei Dimensionen beliebig zu verschieben. Es hat im Uebrigen grosse Aehnlichkeit mit dem bekannten Classen'schen Gestell.

Ueber eine elektrolytische Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen berichteten C. C. L. G. Budde und C. V. Schou.[5] Die Verfasser beschreiben in einer vorläufigen Mittheilung einen Apparat, mit dem sie in organischen Substanzen den Stickstoffgehalt durch eine elektrolytische Modifikation der Kjeldahl'schen Methode bestimmen. Die Substanz wird in den

1) Paris, Masson & Co.
2) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 2192—2194.
3) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **46**. 570; s. dieses Jahrb. **5**. 215.
4) Bull. Soc. Chim. Paris (3) **21**. 81—85.
5) Zeitschr. f. anal. Chem. **38**. 344—348.

in Fig. 41 abgebildeten, ca. 50 ccm haltenden Apparat eingewogen, mit einer Mischung von 4 ccm rauchender und 8 ccm konzentrirter Schwefelsäure innig durchmischt. In die Kugelröhre wird sodann die aus einem Platinblech (50 × 30 × 0,1 mm) bestehende Anode *a* und die Kathode *k* in Form eines Platindrahtes, beide in Glasröhren eingeschmolzen, eingesetzt. Beide Glasröhren sind durch eine aufgeschmolzene Glasstange *b* zusammengehalten. Durch die Flüssigkeit wird ein Strom von 8 Volt Spannung geschickt, der nach einiger Zeit eine Stärke von 10 Ampère erreicht. Der Inhalt des Apparates erhitzt sich und wird nach ca. $^3/_4$ Stunden farblos. Einen dabei auftretenden schwarzen Bodensatz und ebensolchen Ueberzug der Kathode haben Verfasser leider nicht untersucht (wohl Platinschwarz). Ferner bilden sich bei dem Prozesse schweflige Säure, oft auch Schwefel. Das weitere Verfahren ist ganz analog dem Kjeldahl'schen: Uebersättigen mit Natronlauge, Destillation und Auffangen des Ammoniaks in titrirter Säure und Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge. Die nach der gewöhnlichen Kjeldahl'schen Methode gewonnenen, zum Vergleich angeführten Zahlen stimmen allerdings noch schlechter als die nach der Methode der Verfasser erhaltenen. Verfasser sehen den Vortheil der Methode hauptsächlich darin, dass ein Zusatz anorganischer Stoffe, wie bei Kjeldahl, unnöthig wird und daher neben der Bestimmung des Stickstoffs die Bestimmung anorganischer Substanzen möglich erscheint. Dass die Methode bei cyklischen Verbindungen ebenso wenig anwendbar ist als die Kjeldahl'sche, geben Verfasser selbst zu.



Fig. 41.

H. M. Fernberger und E. F. Smith[1] haben elektroanalytische Metallfällungen aus Phosphatlösungen ausgeführt. Die Resultate sind in folgender Tabelle (S. 242) zusammengestellt.

Zu dieser Tabelle ist folgendes zu bemerken: Unter Metall ist angegeben, welche Metalle im Elektrolyten enthalten waren. Letzterer enthielt also z. B. bei Versuch 1 nur Kupfer, bei 2 Kupfer und Eisen, bei 8 Kupfer, Kobalt und Eisen u. s. f. Diese Metalle waren zunächst als Sulfate gelöst und wurden dann durch Dinatriumphosphatlösung vom Vol.-Gew. 1,0358 gefällt, und zwar durch soviel ccm, als unter

1) Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 1001—1007.

Nr.	Metall	angew.	gef.	HNa_2PO_4	H_3PO_4	ND_{100}	Volt	t^0	Zeit
1	Cu	0,1239	0,1243	20	5	0,035—0,068	2,2—2,6	54—64	6—7
2	Cu	0,1239	0,1237	60	10	0,04	2,4	53	7
	Fe	2,2002	—	—	—	—	—	—	—
3	Cu	0,1239	0,1240	60	5	0,068	2,6	77	6
	Al	0,1000	—	—	—	—	—	—	—
4	Cu	0,1239	0,1243	60	8	0,062	2,5	64	6
	Cr	0,1403	—	—	—	—	—	—	—
5	Cu	0,1239	0,1243	60	10	0,035	1,5	62	6
	Co	0,1000	—	—	—	—	—	—	—
6	Cu	0,1239	0,1244	60	10	0,035	2,5	60	5
	Zn	0,1000	—	—	—	—	—	—	—
7	Cu	0,1239	0,1241	75	10	0,072	2,45	66	6
	Ni	0,1366	—	—	—	—	—	—	—
8	Cu	0,1239	0,1240	30	15	0,04—0,05	2,3	57	6
	Co	0,1007	—	—	—	—	—	—	—
	Fe	0,1000	—	—	—	—	—	—	—
9	Cu	0,1239	0,1236	60	10	0,05	2,5	56	6
	Mn	0,1240	—	—	—	—	—	—	—
10	Ni	0,070	0,0703	30	wenig	0,5	7—8	68	3½
11	Ni	0,136	0,1360	45	„	0,53	7	65	3½
12	Hg	0,1159	0,1162	30	5	0,04	1,6	50	4
13	Hg	0,1159	0,1163	60	10	0,01	1,5	60	4—5
	Zn	0,1010	—	—	—	—	—	—	—
14	Hg	0,1159	0,237	60	10	0,017	2,45	61	5½
	Ur	0,1018	Hg+Ur+P	—	—	—	—	—	—

HNa_2PO_4 aufgeführt stehen. Der entstandene Niederschlag wurde darauf durch die unter H_3PO_4 verzeichnete Anzahl ccm Phosphorsäurelösung vom Vol.-Gew. 1,347 wieder aufgelöst. Wie die Nebeneinanderstellung der angewandten und der gefundenen Metallmengen zeigt, haben sowohl die Abscheidungen der Metalle aus ihren reinen Lösungen wie auch die Trennungen von mitgelösten Metallen recht befriedigende Resultate ergeben. Dagegen misslangen: die Trennung des Nickels von Mangan und Chrom, indem die Niederschläge Phosphor enthielten; die Abscheidung des Urans; die Trennung des Quecksilbers vom Kadmium; die Trennung des Kupfers vom Uran, wobei Uran und Phosphor mitfielen.

E. J. Riederer[1] hat die Bedingungen ausprobirt, unter denen sich Zink von Mangan in milchsaurer Lösung trennen lässt. Enthält der Elektrolyt 0,5 g Zinksulfat, 5 g Ammoniumlaktat, 0,75 g Milchsäure und 0,2 g Ammoniumsulfat, so ergeben 4 Volt bei 15 bis 26° eine Stromdichte (ND_{100}) von 0,20 bis 0,26 Amp. und das Zink

1) Journ. Amer. Chem. Soc. **21**. 789—792.

ist in 4 bis $5^1/_2$ Stunden in guter Form vollkommen gefällt. Steigt die Temperatur über 28° und die Stromdichte über 0,30 Amp., so fällt das Zink in unbrauchbarer, weil schlecht haftender Form aus. Auch vermehrt sich dann ein Niederschlag von Manganhydroxyd an der Anode. Die mitgetheilten Beleganalysen stimmen recht gut, da die Abweichungen des gefundenen vom angewandten Zink nicht grösser werden als 0,1 %.

A. Fomin[1] hat sein Verfahren bei der Analyse verschiedener Bronzen geschildert. Die von ihm untersuchten Bronzen enthalten 63 bis 95 % Cu; bis 20 % Pb; 2 bis 21 % Sn; bis 21 % Zink; bis 2 % Sb und bis 3 % Eisen. Die Bronze wird geraspelt und mit dem Magnete gereinigt. 0,3 g des Pulvers werden zuerst kalt tropfenweise mit 1,5 ccm Salpetersäure vom Vol.-Gew. 1,30 behandelt, dann auf dem Wasserbade. Hierauf werden 3 ccm konzentrirte Lösung von Ammoniumnitrat zugegeben, zur Trockne gedampft, in 15 ccm Wasser gelöst, gekocht und filtrirt. Das Filtrat wird mit Ammoniak neutralisirt, mit 1 bis 2 Tropfen Salpetersäure angesäuert und nochmals durch dasselbe Filter filtrirt. Der Niederschlag, welchen Verfasser als Zinndioxyd bestimmt (er enthält Antimon, im Maximum 0,9 % Eisen und 0,08 % Kupfer auf die gewogene Substanz bezogen), wird mit 80 bis 100 ccm heissen Wassers gewaschen. Das Ammoniumnitrat soll die Lösung von Antimon verhindern und der Bildung von basischen Kupfersalzen entgegenwirken. Das Filtrat wird mit 30 Tropfen Salpetersäure vom Vol.-Gew. 1,30 angesäuert und der Elektrolyse (zwei Meidinger-Elemente gleich 0,14 bis 0,34 Ampère und 2 Volt) unterworfen. Nach 3 bis 4 Stunden werden noch 5 ccm Ammoniumnitratlösung hinzugefügt, um das Niederschlagen von Eisen zu verhindern. In 24 Stunden ist die Elektrolyse beendet.

A. Hollard[2] beschrieb eine Methode zur Analyse der bei der Kupferraffinirung abfallenden Anodenschlämme, deren Werth sich bekanntlich nach ihrem Gehalt an Gold, Silber und Kupfer richtet. Er empfiehlt, das Gold auf trockenem Wege durch Schmelzen mit Glätte und Salpeter und nachfolgendes Kupelliren, das Silber und Kupfer auf nassem Wege elektrolytisch zu bestimmen. Zur Bestimmung des Goldes mischt man 12,5 g des getrockneten und gepulverten Rückstandes mit 50 g Bleiglätte, 10 g Salpeter, 25 g entwässerter Soda und 15 g entwässertem Borax innig zusammen, füllt das Gemisch in einen Tiegel, der davon höchstens bis zur Hälfte

1) Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **31**. 565—567; nach dem Chem. Centr. 1899, II, 495 (Ref. Dauge).

2) L'électricien **16**. 215.

gefüllt sein darf, bedeckt es mit einer Schicht wasserfreier Soda und erhitzt sehr langsam, bis die Masse ruhig schmilzt; dann giebt man auf einmal ein Gemenge von 20 g Glätte und 0,4 g Kohle zu, um die etwa noch in der Schlacke enthaltenen Partikelchen metallischen Bleies auf dem Boden des Tiegels zu vereinigen, und erhitzt dann noch einige Minuten stark. Man muss unter allen Umständen vermeiden, die Masse mit einem Eisendrahte umzurühren, da sonst Eisen und Antimon mit in den Regulus übergehen und das Resultat des späteren Kupellirens stören. Die Schmelzoperation dauert etwa $^3/_4$ Stunden. Der nach dem Erkalten und Zerschlagen des Tiegels erhaltene Regulus, der 15 bis 20 g wiegt, enthält das gesammte Gold, welches wie gewöhnlich durch Kupelliren und Scheiden rein erhalten wird. — Zur Bestimmung des Kupfers und Silbers soll man 5 g trockene, gepulverte Rückstände in einem Chlorstrom auf dunkle Rothgluth erhitzen; aus dem aus den Chloriden des Silbers, Kupfers, Goldes und Bleies bestehenden Rückstande nimmt man das Kupferchlorid mit angesäuertem Wasser auf, dampft mit 5 ccm Schwefelsäure zur Trockne, nimmt mit 20 ccm gewöhnlicher reiner Salpetersäure auf und fällt das Kupfer aus der auf 300 bis 350 ccm verdünnten Lösung durch den Strom; das nach Entfernung des Kupferchlorids zurückbleibende Chloridgemenge wird mit 120 bis 140 ccm einer 20prozentigen Cyankaliumlösung behandelt; das Filtrat wird auf 200 aufgefüllt, davon werden 50 ccm auf 300 bis 350 ccm verdünnt und 24 Stunden mit einem Strome von 0,05 Ampère elektrolysirt, wodurch das gesammte Silber in reinem Zustande niedergeschlagen wird.

Lily G. Kollock[1] hat es sich zur Aufgabe gemacht, eine Anzahl bekannter Methoden der Metallanalyse, in welchen Doppelcyanide als Elektrolyte dienen, einer Prüfung zu unterziehen und die Bedingungen der Stromdichte, Intensität, Spannung und anderer Faktoren genau zu bestimmen. Die geprüften Methoden sind zumeist von Smith und seinen Mitarbeitern ausgearbeitet. Die Bestimmung des Kadmium, des Silbers, sowie die Trennungen des Silbers vom Platin, vom Kupfer, Kadmium, Zink, Nickel und Kobalt wurden aus den Lösungen der betreffenden Doppelcyanide mit überschüssigem Cyankalium bewerkstelligt. Die angeführten Analysen zeigen im Allgemeinen gute Uebereinstimmung; auffallend ist, dass bei manchen dieser Methoden, so bei den Trennungen des Silbers vom Kupfer, des Silbers vom Kadmium, auch des Silbers vom Zink, ferner des

1) Journ. Amer. Chem. Soc. **21**. 911—928.

Silbers vom Nickel und vom Kobalt, das ausgeschiedene Silber ein ganz geringes Uebergewicht gegenüber der aus der Einwage berechneten Menge aufweist. Sodann führt Verfasserin eine von ihr selbst nach demselben Schema ausgearbeitete Methode zur Trennung des Silbers vom Eisen an: Eine Lösung von ca. 0,70 g Eisenoxydulammonsulfat wurde behufs Reduktion etwa vorhandenen Oxydsalzes mit schwefliger Säure behandelt, mit Pottasche neutralisirt und $2^1/_2$ g Cyankalium hinzugefügt. Diese Lösung wurde zu einer solchen von Cyansilber mit ca. $^1/_2$ g Cyankalium zugefügt und die auf etwa 100 ccm verdünnte Lösung bei 65° und $ND = 0{,}04$ Ampère und 2,7 Volt drei bis vier Stunden lang elektrolysirt. Das ausgeschiedene Silber erwies sich als eisenfrei. Die Analysen stimmen gut. Bestimmungen des Quecksilbers und Trennungen desselben vom Kupfer wurden nach Smith'scher Methode ebenfalls aus Cyanalkalilösung ausgeführt. Die Analysenresultate sind gleichfalls befriedigend. Die Trennung des Quecksilbers vom Kupfer geräth indessen nur bei sorgfältigster Regulirung des Stromes. Es kommt dabei wohl auf die Spannung an, die in den beigefügten Analysendaten mit ungefähr 1,9 Volt angegeben ist. In analoger Weise wird auch Quecksilber vom Kobalt und Nickel, Zink, Kadmium und Platin getrennt. Von der Verfasserin selbst stammt eine Methode, Quecksilber und Eisen aus Cyanalkalilösung zu trennen. Es wurde hierbei in der gleichen Weise verfahren wie bei der obengenannten Silber-Eisentrennung. Die Elektrolyse wurde bei 70° mit $ND_{100} = 0{,}05$ Ampère und 2,5 Volt vorgenommen. Das niedergeschlagene Quecksilber wurde eisenfrei befunden. Auch die Niederschläge des Quecksilbers bei den genannten Trennungen zeigen nach den von der Verfasserin gegebenen Zahlen meist ein geringes Uebergewicht. Es folgen die Trennungen des Goldes vom Palladium, Kupfer, Nickel, Kobalt, Zink und Platin, auch alle aus Cyanidlösung, bei einer Temperatur von 60 bis 65° und einer Spannung von 1,5 bis 1,9 Volt. Bei der Gold-Palladiumtrennung wurde mit 2,5, bei der Gold-Zink- und der Gold-Platintrennung mit 2,5 bis 2,7 Volt gearbeitet. Die Stromdichten sind durchweg sehr niedrig: nie über $ND_{100} = 0{,}09$ Ampère. Quecksilber wurde nach Smith aus der Lösung seines Sulfides in Schwefelnatriumlösung gefällt. Kupfer wurde nach Moore aus Cyanidlösung mit Zusatz von Ammoniumkarbonat bestimmt, sodann nach bekanntem (Luckow'schen) Verfahren aus salpetersaurer Lösung bei sehr geringer Stromdichte (0,09 Ampère). Die Analysen stimmen. Kadmium wurde nach Smith aus schwefelsaurer Lösung abgeschieden. Die Bestimmung des Wismuth wurde aus Ammoniumcitrat-, Kaliumcitrat-

und citronensaurer Lösung bewirkt; die besten Resultate weist die Ammoniumcitratmethode auf. Quecksilber wurde aus salpetersaurer und aus schwefelsaurer Lösung mit richtigen Resultaten niedergeschlagen. Zum Schluss wird die Analyse des Eisens aus Natriumcitratlösung nach Smith beschrieben: Spannung = 5,7 bis 9,1 Volt, bei den einzelnen Analysen verschieden. Verfasserin findet (entsprechend einer schon früher von Heidenreich mitgetheilten Beobachtung) in den Niederschlägen einen Kohlenstoffgehalt, dessen Höhe bestimmt wurde. Es ergab sich bis zu 1,1 % Kohlenstoff im Eisen. (Nach den verzeichneten Daten scheint der Kohlenstoffgehalt mit höherer Spannung zuzunehmen.)

Die Fehlerquellen bei der elektrolytischen Bestimmung des Eisens sind von S. Avery und B. Dales[1] ausführlich studiert worden. Um die Verunreinigungen, die das elektrolytisch niedergeschlagene Eisen enthält, zu untersuchen, wurden Eisenniederschläge nach den verschiedenen gebräuchlichen elektroanalytischen Methoden hergestellt und die zurückbleibende Flüssigkeit sowie das Eisen selbst analysirt. Bei der von Classen ausgearbeiteten Ammoniumdoppeloxalat-Methode (0,3404 Fe als Oxydulsulfat, 8 g Ammoniumoxalat in 120 ccm Flüssigkeit) wurden absolut genaue Resultate erhalten (0,3407, 0,3401 und 0,3405 g Eisen), doch zeigte sich in der zurückgebliebenen Flüssigkeit noch Eisen und die Verbrennung der Eisenniederschläge ergab einen Kohlengehalt von 0,2 bis 0,4 %.

Die Bestimmung in citronensaurer Lösung, von Smith vorgeschlagen, ergab um 1,3 bis 5 % zu hohe Werthe; bei den meisten Versuchen wurden 2 % Kohlenstoff mit abgeschieden.

Bestimmungen in Ammoniummetaphosphat, vorgeschlagen von Moore, ergaben um 0,2 bis 0,5 % zu hohe Werthe, und es zeigte sich, dass sowohl Kohlenstoff wie auch Phosphor in dem Eisen enthalten waren.

Da die in dieser Arbeit veröffentlichten Resultate im Widerspruch mit den Erfahrungen des Aachener Institutes stehen, so haben H. Verwer und F. Goll[2] die Versuche von Avery und Dales nachgemacht. Abgesehen davon, dass diese Versuche nicht zu Ende geführt sind, da bei einer lange genug dauernden Elektrolyse alles Eisen ausfällt, so dass der Rückstand mit Rhodankalium keine Rothfärbung ergiebt, ist auch bei richtiger Handhabung der Methode nie ein zu schwerer Niederschlag gefunden worden. Die Kontrollversuche der Verfasser ergaben eher zu kleine Niederschläge. Ver-

1) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 64—68.

2) ib. **32**. 806—809.

brennungen des Eisens im Sauerstoffstrom und Durchleiten der Verbrennungsgase durch Barytwasser ergab in letzterem keine Spur von Niederschlag. Verfasser schliessen daraus, dass im Gegensatz zu den Beobachtungen von Avery und Dales der Gebrauch des Ammoniumoxalates bei der Elektrolyse von Eisensalzen keine Veranlassung giebt zur gleichzeitigen Ausscheidung von Kohlenstoff an der Kathode, weder als reiner Kohlenstoff noch als Carbid, dass ferner die Eisenniederschläge kein zu hohes Gewicht ergeben, sowie dass das Eisen vollständig abgeschieden wird. — Die Elektrolyse der Oxalsäure liefert in der Kälte Kohlenoxyd und Kohlensäure, in der Wärme nur Kohlensäure, und gerade auf diesem Verhalten beruht die Verwendbarkeit der Oxalsäure. Dass andere organische Säuren, wie Citronensäure, Weinsäure u. a., die im Gegensatz zu der Oxalsäure ausserhalb der Carboxylgruppen noch Kohlenstoff enthalten, kohlenstoffhaltige Niederschläge geben, wurde schon verschiedentlich beobachtet.

In Erwiderung dieses Aufsatzes stellen nun S. Avery und B. Dales[1] zunächst in Abrede, gesagt zu haben, „dass die Eisenniederschläge ein zu hohes Gewicht zeigen, was einem Gehalte derselben an Kohlenstoff zuzuschreiben sei.“ Ein Uebergewicht der Niederschläge komme nicht gewöhnlich vor. Verfasser bleiben bei ihrer Behauptung, es bleibe immer etwas Eisen in der Lösung zurück und berufen sich gegenüber dem Hinweis von Verwer und Groll auf die Schärfe der Rhodanreaktion ihrerseits auf die Thatsache, dass diese bei Gegenwart mehrbasischer, organischer Säuren ausbleibe oder doch unsicher sei. Auch sei gerade am Schlusse der Elektrolyse das Eisen in Form seines Oxydulsalzes in der Lösung. Avery und Dales erklären den Unterschied ihrer Beobachtungen und derer von Verwer und Groll dahin, dass sie selbst bei höherer Spannung gearbeitet haben als letztere. „So scheint es denn,“ sagen sie, „dass, je niedriger die Spannung, desto geringer der Gehalt von Kohlenstoff (was dem Referenten sehr wohl möglich erscheint), aber auch je grösser der Gehalt an Eisen erscheint, welches in der Lösung verbleibt.“

Gegenüber dem Hinweis auf die Konstitution der Oxalsäure führen Verfasser die Bildung von Glycolsäure aus Oxalsäure durch Elektrolyse an und berichten über diesbezügliche Versuche. So wurde Oxalsäure bei 10 Volt Spannung quantitativ zu Glycolsäure reduzirt. Auch wurde Eisen aus Ammoniumglycolatlösung bei ca. 4 Volt elektrolytisch niedergeschlagen und ein sehr kohlenstoffreiches Produkt erhalten.

---

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **32**. 2233—2238.

II.

Angewandte Elektrochemie.

Erzeugung elektrischer Energie.

Elektrische Energie aus chemischer Energie.

(Galvanische Elemente.)

Ueber die Konstruktion von galvanischen Elementen (Primärelementen), welche für technische Zwecke als Stromerzeuger dienen sollen, ist diesmal fast nichts zu berichten. Die Anzahl der Patente, welche sich auf galvanische Elemente beziehen, ist seitens deutscher Elektriker schon seit längerer Zeit fast Null und nimmt auch im Auslande stetig ab, ein erfreuliches Zeichen wachsender Erkenntniss. Der Inhalt der Patente ist im Einzelnen nicht des Referirens werth. Meist handelt es sich um unpraktische Vorschläge, unverständliche oder sinnlose Angaben, günstigenfalls um zweifelhafte Verbesserungen längst bekannter Elemente. So betrifft das Engl. Pat. von P. Lafargue und E. Drouet (Nr. 6022 von 1898) eine Abänderung des Bunsenelementes durch Zusatz von Natriumchlorat zur Salpetersäure, das Engl. Pat. von J. v. d. Poppenburg (Nr. 848 von 1898) eine solche des Leclanchéelementes durch Einlage einer Schicht von Sulfaten, welche in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich sind.

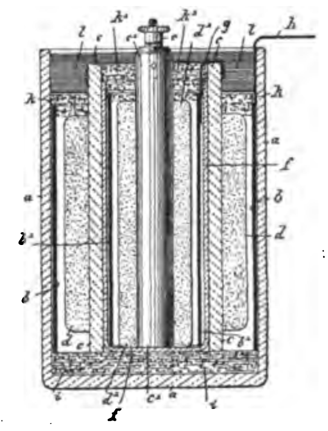


Fig. 42.

Mit dem nämlichen Elemente beschäftigt sich das Patent von C. Koenig (Engl. Pat. Nr. 2024 von 1898). Das Charakteristische ist die konzentrische Anordnung mehrerer Leclanchézellen unter Hintereinanderschaltung derselben, um eine höhere Spannung zu erzielen. Fig. 42 veranschaulicht diese Anordnung; es dürfte ziemlich schwierig sein, eine unpraktischere Art der Hintereinanderschaltung zu ersinnen.

Mehr Interesse bietet eine Untersuchung von W. E. Case (Electrical World, 1899; **34**. 121), die sich mit einem Wege zur

Lösung des Problems beschäftigt, unmittelbar aus Kohle Elektrizität zu erzeugen. Experimentell wurde festgestellt:

1. Kohlenstoff verwandelt Ferrichloridlösung in Ferrochloridlösung unter Bildung von Kohlendioxyd.
2. Ferrochlorid wird in Lösung durch atmosphärischen Sauerstoff zu Ferrichlorid oxydirt.
3. Platin und Kohlenstoff, als entgegengesetzte Elektroden in Ferrichloridlösung gebracht, liefern elektrische Energie unter Oxydation des Kohlenstoffes zu Kohlendioxyd.

Der Kohlenstoff wurde in Form sorgfältig gereinigter Zuckerkohle verwendet und nachgewiesen, dass die Umsetzung nach folgender Gleichung verläuft:

$$4FeCl_3 + C + 2H_2O = 4FeCl_2 + 4HCl + CO_2.$$

Kohlenoxyd konnte in keinem Falle nachgewiesen werden. Um zu beweisen, dass die Oxydation der Kohle durch Luftsauerstoff mittels Eisenchloridlösung als Sauerstoffüberträger elektrische Energie erzeugt, wurde ein Element zusammengestellt, dessen Anode aus fein gepulverter Kohle in einem porösen Gefäss bestand, aus welchem die Luft entfernt war. Diese Anode tauchte in eine Eisenchloridlösung mit einem Platinblech als Kathode. Die E.M.K. betrug 0,2 Volt; bei Kurzschluss wurde ein Strom von 0,1 Amp. erhalten, welcher schnell auf 0,05 Amp. sank und nach 8 Stunden auf 0,01 Amp. zurückgegangen war. Nach 12stündigem Stehen bei geöffnetem Stromkreise und langsamem Durchleiten von Sauerstoff durch die Eisenchloridlösung wurde die ursprüngliche E.M.K. von 0,2 Volt wieder erhalten. Um die Zelle zu vereinfachen und besonders das poröse Gefäss und damit den grossen inneren Widerstand zu beseitigen, wurde eine Kohlenelektrode durch Mischen von Zuckerkohle mit Sirup, Trocknen und Glühen der geformten Masse hergestellt. Diese Elektrode wurde anstatt des porösen Gefässes in die Eisenchloridlösung von 1,2 spez. Gewicht in eine Zelle von 800 ccm Inhalt unter Zusatz von 3 ccm Salzsäure eingehängt. Das Wasser der Lösung wurde erst behufs Entfernung der Luft gekocht, dann die Elektrode eingetaucht und die Zelle unter eine Luftpumpenglocke gebracht, um die Kohle möglichst von Luft zu befreien; denn wenn Luft zurückbleibt, so oxydirt dieselbe die Lösung an der Anode etwa eben so rasch, wie der Kohlenstoff sie reduzirt, was eine Gegen-E.M.K. erzeugt. Nachstehend einige an dieser Zelle angestellte Messungen, während langsam Sauerstoff in die Lösung zunächst der Platinkathode eingeleitet wurde:

Zeit	Volt	Ampère	Widerstand	
9^{00}	0,60	0,0	—	Offener Stromkreis
9^{30}	0,50	0,0	—	„ „
9^{36}	0,22	0,04	0,6	Kurzschluss
9^{40}	0,20	0,03	0,6	„
10^{10}	0,16	0,028	—	„

Diese Ergebnisse wurden kontrollirt durch sorgfältig angestellte Versuche an einer im Vakuum einer Plücker'schen Röhre untergebrachten kleinen Zelle C | $FeCl_3$ | Pt. Darnach muss als erwiesen betrachtet werden, dass elektrische Energie erzeugt wird, wenn Kohlenstoff als Anode unter Vermittelung von Eisenchloridlösung durch Luftsauerstoff zu Kohlensäure oxydirt wird.

Liste der auf galvanische Elemente bezüglichen Patente.

Deutsche Patente.

Felgenhauer Nr. 101485.
Cerpaux & Wilbaux Nr. 102456.
Wilde & Co. Nr. 106025.
Dobell Nr. 106231.
Folkmar Nr. 107097,

Englische Patente.

Von 1898.

v. d. Poppenburg Nr. 848.
Fuller Nr. 4903.
König Nr. 4910.
Lafargue & Drouet Nr. 6022.
Stubblefield Nr. 7577.
Weiss Nr. 10710.
Emanuel Nr. 12321 und 12323.
Peters Nr. 14112.
Callmann Nr. 14300.
Rowbotham Nr. 14726.
Feely Nr. 15303.
R. de Lavison Nr. 16172.
Doe Nr. 16556.
Bugg & Darling Nr. 17583.
Busson Nr. 17588.
Machin & Cake Nr. 17741.
Blumenberg Nr. 19445 und 21364.
Levetus Nr. 22070.
Baresch, Tosler & v. Zabern Nr. 22115.
Dercum Nr. 22461.
Columbus, Elektr.-Gesellsch. Nr. 24308.
Silberberg Nr. 26026 und 26116.
Maas Nr. 26351.
Burroughs Nr. 26476.

Von 1899.

Willard Nr. 102.
Pfannenberg Nr. 10911.
Case Nr. 12171 und 12172.
Tribelhorn Nr. 15426.

Amerikanische Patente.

Von 1898.

Bugg Nr. 615246.
Maas Nr. 615292.
Emanuel Nr. 615539 und 615541.
Richmond Nr. 617908.
Darling Nr. 618042.
Adams Nr. 618635.
Paget Nr. 618903.
Severy Nr. 620855.

Von 1899.

Lloyd Nr. 624513.
Sully Nr. 624574.
Blumenberg Nr. 625098.
Frazier Nr. 625298.
v. d. Poppenburg Nr. 628116.
Bainer Nr. 628739.
Rowbotham Nr. 628855.
Rufz de Lavison Nr. 632873.
de Castro Nr. 633801.

Akkumulatoren.

Einige Beiträge zur Theorie des Bleiakkumulators finden sich bereits im I. Theile dieses Jahrbuches besprochen (S. 168—180).

Unter den Vorschlägen zur **technischen Herstellung von Bleiakkumulatoren** nehmen schon seit einer Reihe von Jahren diejenigen den grössten Raum in Anspruch, welche sich auf Neuerungen an Trägern für die aktive Masse beziehen. Bisher war nur ganz ausnahmsweise solchen Abänderungen ein grösserer technischer Erfolg beschieden. Es sind nur wenige, den besonderen Zwecken angepasste und schon lange eingeführte Konstruktionen, welche die im Grossbetriebe hergestellten und verwendeten Akkumulatorenbatterien aufweisen. Trotzdem hiernach die Aussichten für die Erfinder ungünstig sind, zeigt sich noch keine Abnahme der Patente in dieser Richtung; neben Vielem, was im Wesentlichen altbekannt, Vielem, was sogleich als werthlos erkennbar ist, findet sich auch manche sinnreiche Ausführungsform.

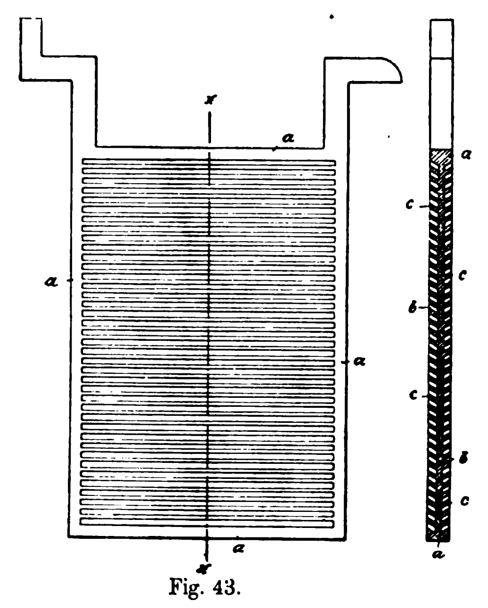


Fig. 43.

Durchaus nichts Neues zeigt die Akkumulatorplatte von P. Ribbe, wie aus Fig. 43 zu ersehen ist (Engl. Pat. Nr. 23243 von 1898).

Ungefähr das Nämliche gilt auch für die Gitterplatte von P. W. Northey in Fig. 44 und 45 (Engl. Pat. Nr. 4306 von 1898).

Ohne Verminderung der Festigkeit und Leitfähigkeit will Paris (Engl. Pat. Nr. 23332 von 1897) eine Ersparniss an metallischem Blei und damit an Gewicht und Raum erreichen. Zu dem Zwecke schmilzt er in die Bleiplatte A (Fig. 46 und 47) eine Platte C aus Kupfer oder einem anderen gutleitenden Metall ein, die verschiedentlich bei E durchlöchert und auf diese Weise fest mit dem Bleimantel verbunden ist. Zum Auftragen der Bleioxydpaste sind Vertiefungen B von verschiedener Form in die Platte gegossen. Die Elektrode wird an der Fahne D aufgehängt.

Nach E. Merian (Engl. Pat. Nr. 7333 von 1898) werden zwei durchlöcherte und geschlitzte Bleiplatten *a* und a^1 (Fig. 48) ineinander-

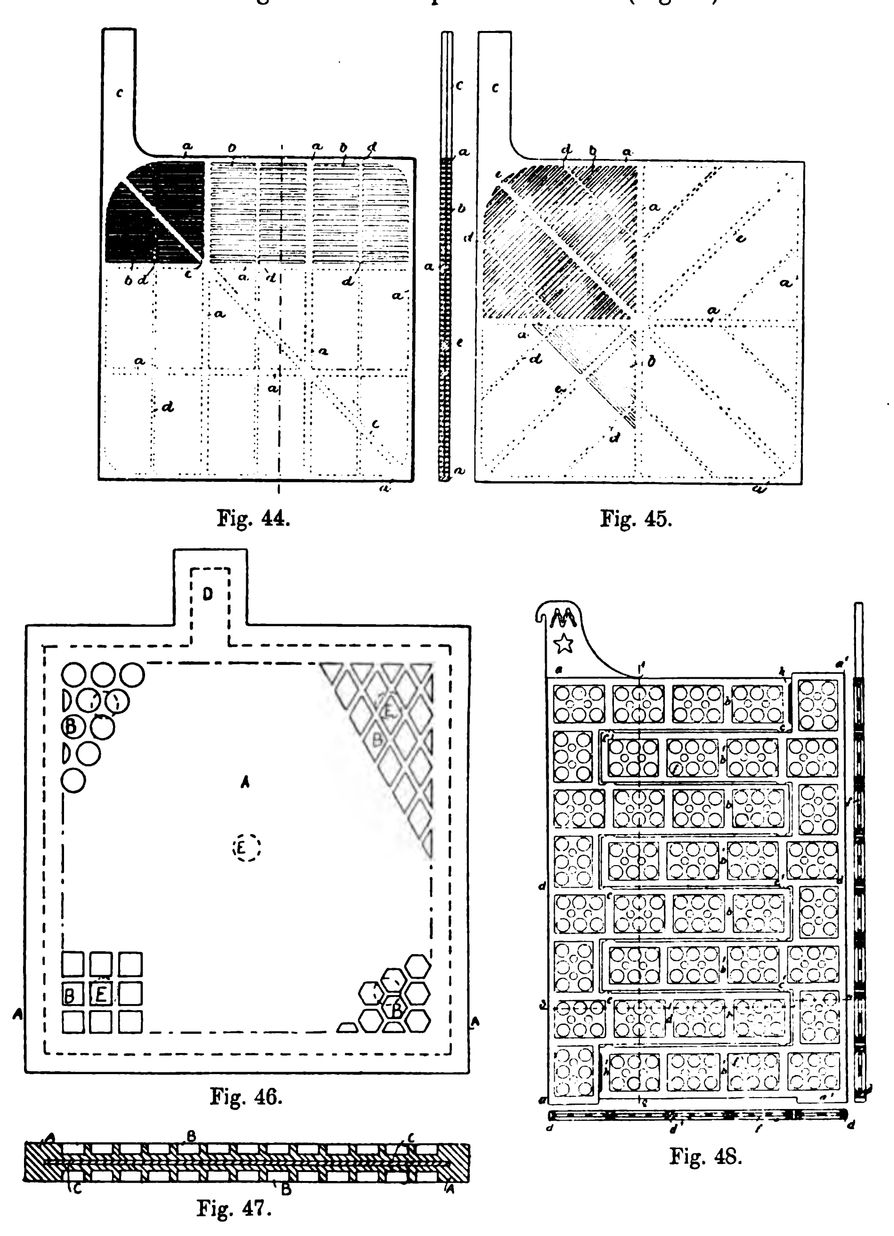


Fig. 44.

Fig. 45.

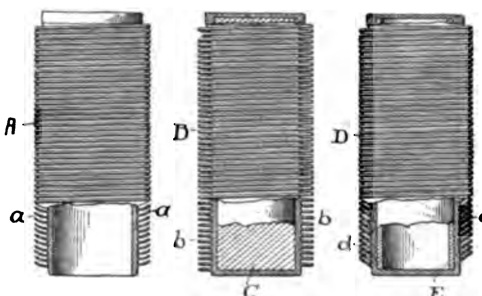
Fig. 46.

Fig. 47.

Fig. 48.

geschoben, wie etwa die Finger bei verschlungenen Händen, und gegenseitig mittels kleiner Ansätze *c* festgehalten. Die Hohlräume werden mit aktiver Masse ausgefüllt.

Eine cylindrische Bauart besitzen die Akkumulatorelektroden von Th. A. Willard (Engl. Pat. Nr. 101 von 1899). Die Rippen liegen wie ein Schraubengewinde oder wie Ringe um einen dickwandigen Hohlcylinder; Fig. 49 zeigt zugleich den Aufbau ganzer Zellen aus solchen Elektroden.



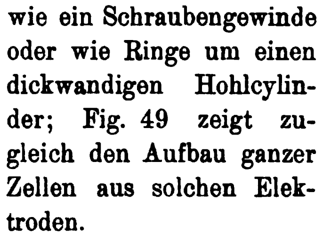


Fig. 49.

R. Haddan (Engl. Pat. Nr. 23716 von 1898) hüllt eine Gitterplatte in ein durchlochtes, U-förmig gebogenes Bleiblech *B* und presst die Paste in die durch schmale Bleistreifen *D* freigehaltenen Zwischenräume. Die Fig. 50—53 veranschaulichen die einzelnen Theile, die fertige Platte und eine aus zwei derartigen Platten unter Einlage einer Isolirschicht *E* hergestellte Zelle.

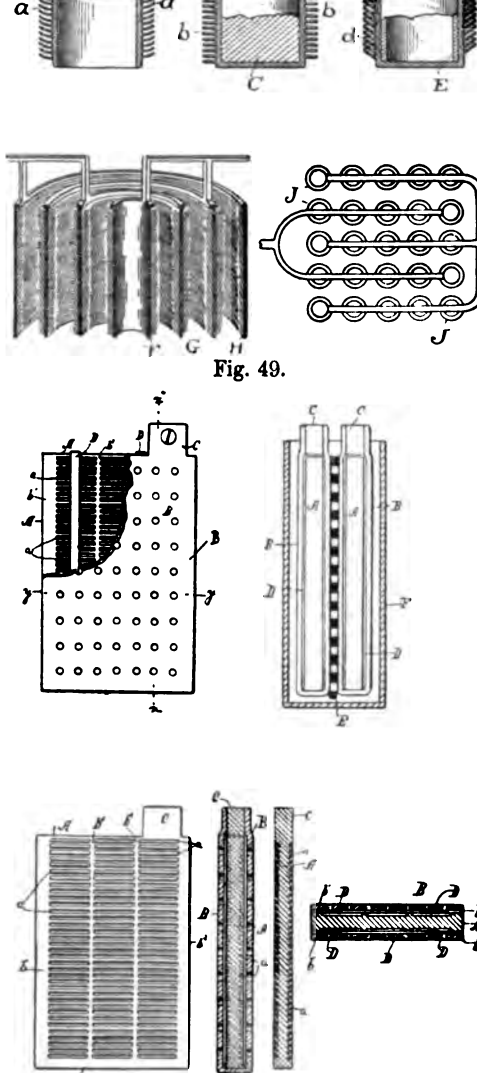


Fig. 50—53.

Die Verwendung von Hüllen aus Nichtleitern, um die aktive Masse so festzuhalten, dass sie auch starken und andauernden Erschütterungen gegenüber unempfindlich bleibt, ist bei dem bekannten Gülcher-Akkumulator vorzüglich gelungen. Weniger glücklich scheint diese Aufgabe gelöst zu sein in den Patenten von Mc. Dougall (Engl. Pat. Nr. 18796 von 1897) und von F. E. Everard (Engl. Pat. Nr. 7314 von 1897). Mc. Dougall bringt

auf seinen Elektroden *a* beiderseits flache Erhöhungen *b* an (Fig. 54 bis 60), die wagerecht oder netzförmig gerillt sind. In diese Rillen wird die Bleioxydmasse eingeschmiert; ausserdem wird die ganze

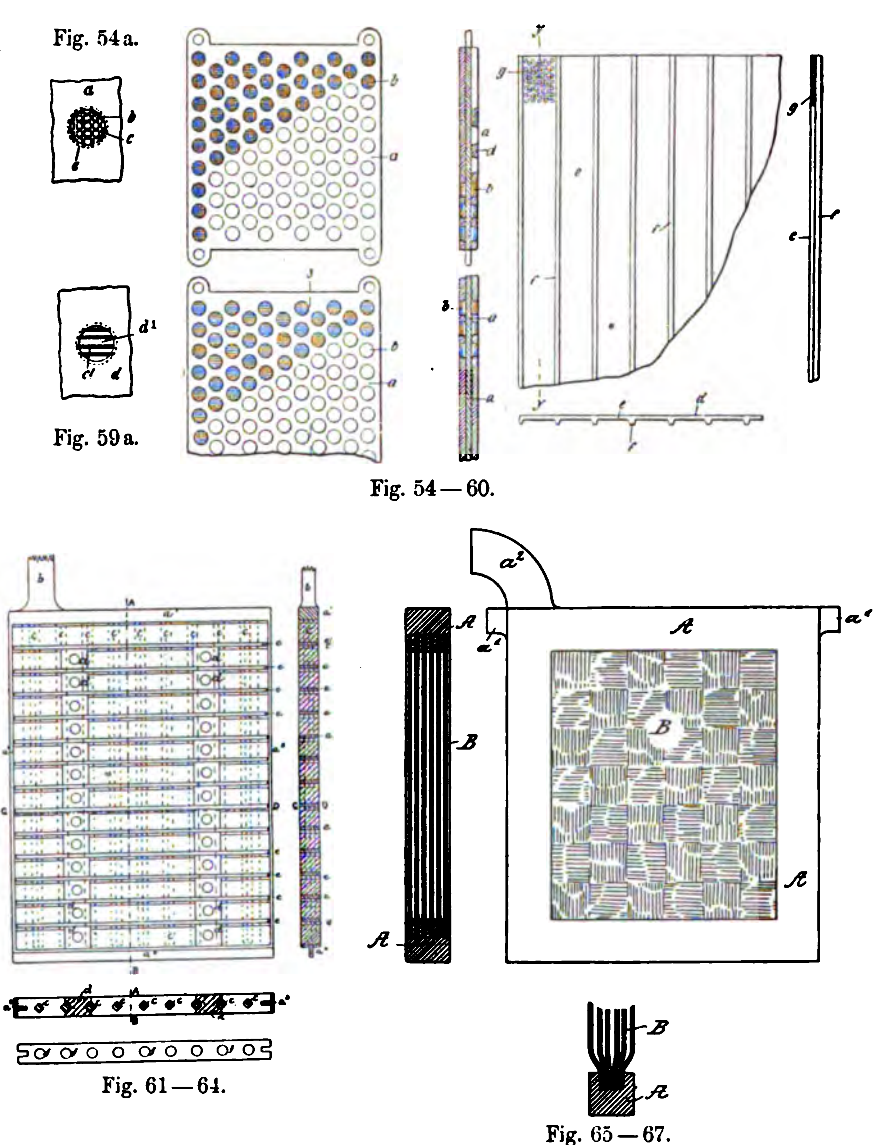


Fig. 54a.

Fig. 59a.

Fig. 54—60.

Fig. 61—64.

Fig. 65—67.

Platte mit der Schicht bestrichen und dann zwischen zwei gelochte Asbestplatten *d* geklemmt, deren Löcher d^1 in Anzahl und Weite mit den Erhöhungen auf *a* übereinstimmen. Die Elektroden werden durch mit Rippen *f* versehene Platten aus Vulkanit oder ähnlichen

Nichtleitern, die behufs bequemer Durchströmung mit feinen Löchern g versehen sind, in passender Entfernung gehalten.

Die aus Blei- und Celluloidstreifen aufgebaute taschenförmige Platte von F. E. Everard veranschaulichen Fig. 61 — 64.

Eine Anzahl von Vorschlägen stimmen darin überein, dass sie die Platten aus Bleistäben oder Bleigeflechten aufbauen. So ver-

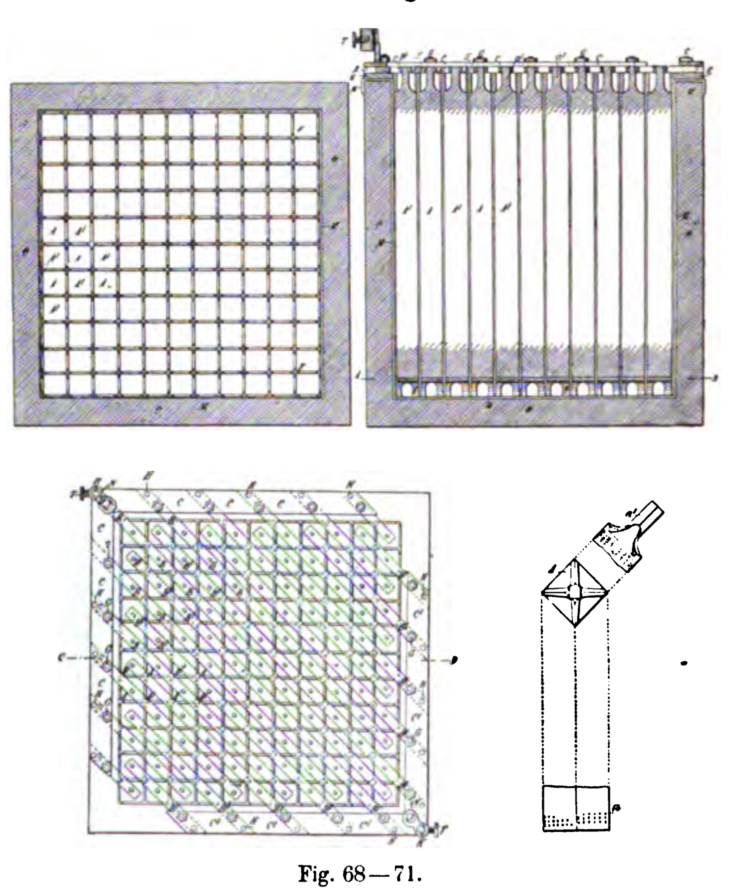


Fig. 68 — 71.

wendet Damm (Engl. Pat. Nr. 13960 von 1898) ein in einen Bleirahmen A (Fig. 65 — 67) eingeschmolzenes oder eingeklemmtes Drahtgeflecht B. Die Platte ist an den Nasen a^1 aufgehängt, die Stromleitung erfolgt durch die Fahne a^2.

Aehnliche Anordnung zeigt die Elektrode von L. G. Garcia (Engl. Pat. Nr. 17316 von 1897). Eine grosse Anzahl von Bleistäben mit vielen feinen Durchbohrungen sind zu einer Platte vereinigt und in Holzkästen eingebaut (Fig. 68 — 71).

Die für grosse Kapazität empfohlenen Akkumulatorplatten von E. J. Wade (Engl. Pat. Nr. 1430 von 1897) bestehen aus Drahtgeflechten in verschiedener Ausführung, wie die Fig. 72—79 veranschaulichen.

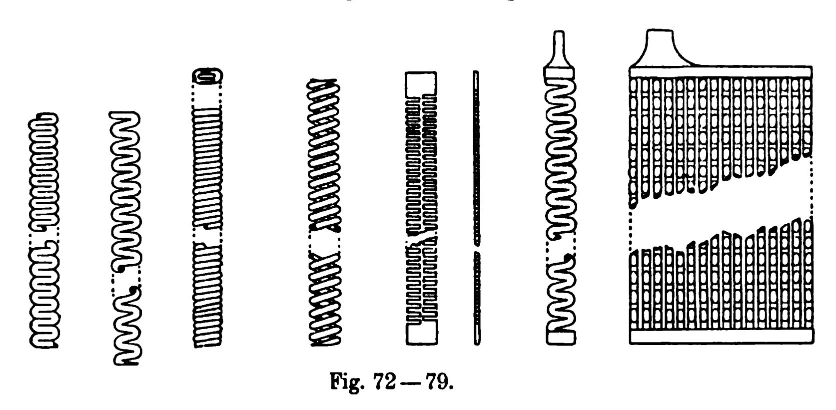


Fig. 72—79.

Cylindrische Elektroden durch Verflechten von Bleistreifen oder Bleidrähten, ähnlich einem gedrehten Seile (Fig. 80), stellt J. V. Sherrin her (Engl. Pat. Nr. 2389 von 1898).

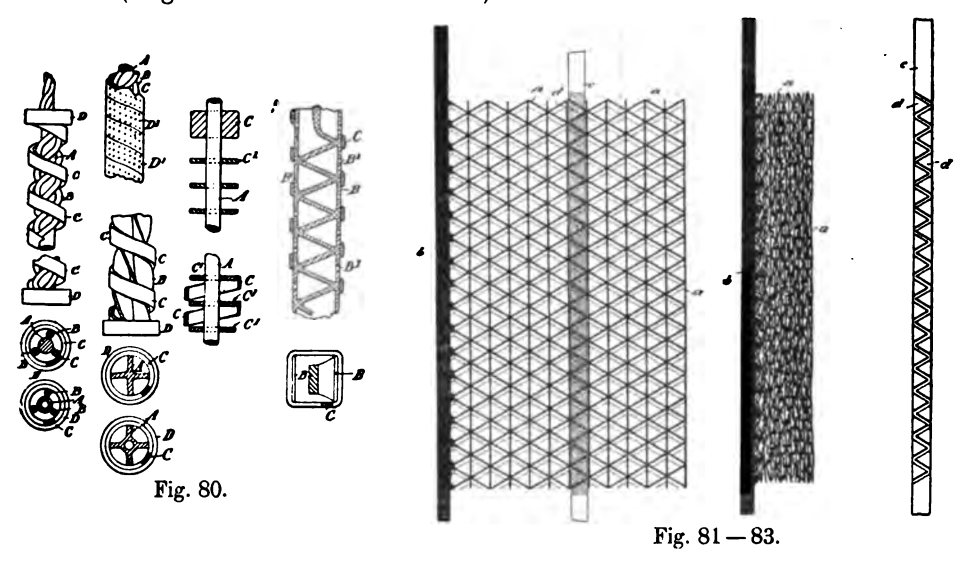
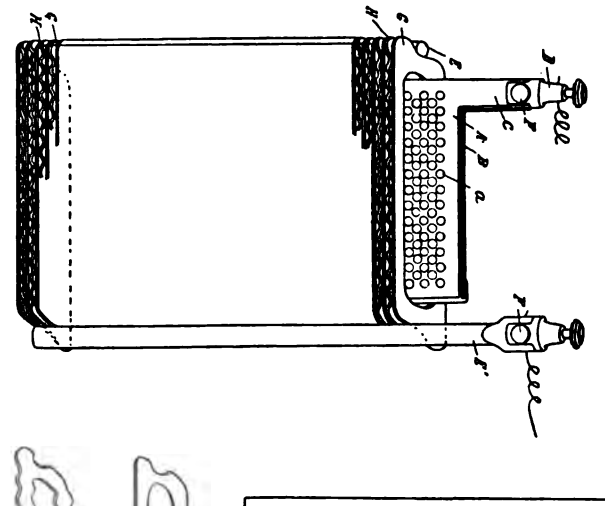


Fig. 80.

Fig. 81—83.

Die beiden letztbeschriebenen Konstruktionen sind für Planté-Formation bestimmt; gut geeignet für diesen Zweck scheint auch die Ausführung von H. J. Haddan (Engl. Pat. Nr. 15028 von 1898). Ein Bleigitter in Form von Bienenwaben wird so zusammengedrückt, dass nur noch sehr kleine Hohlräume zwischen den einzelnen Bleistreifen bleiben (Fig. 81—83).

H. Lake baut nach dem Engl. Pat. Nr. 15222 von 1898 Planté-Akkumulatoren in der Art, dass die positiven Platten aus durchlöcherten Bleiblechen, die negativen aus eigenartig geschnittenen und gewellten Bleistreifen zusammengesetzt werden. Aus Fig. 84 lässt sich der Bau der einzelnen Elektroden ebenso ersehen wie ihre



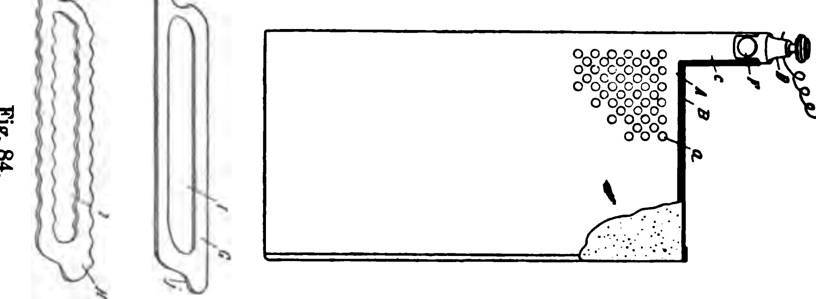
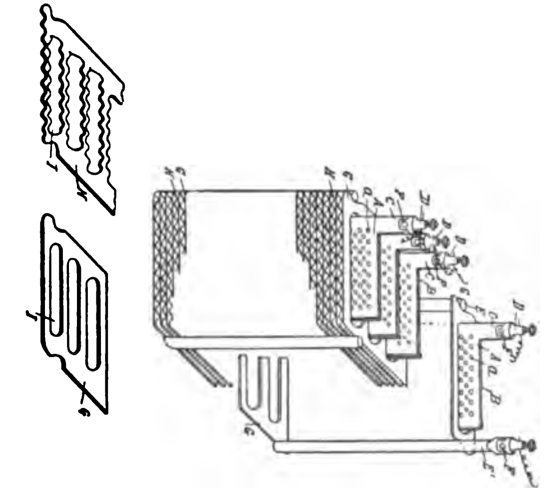


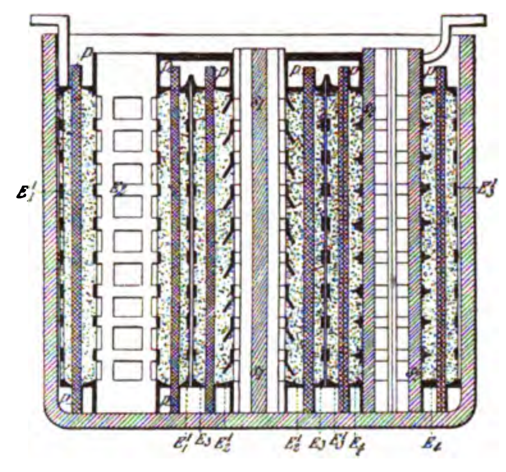
Fig. 84.



Zusammenstellung zu Zellen, welche gegen Erschütterungen besonders widerstandsfähig sein sollen.

In der Zeitschr. f. Elektroch. 5. 324 beschreibt H. Bornträger die Herstellung eines Akkumulators von hoher Kapazität und Leistungsfähigkeit. Ausgangsmaterial ist auf chemischem oder elektrochemischem Wege gewonnener reiner Bleischwamm, woraus die negativen Platten gepresst werden. Hierbei muss der Druck auf

dem äusseren Rande der Platte und den Streifen der inneren Abschnitte 100 Atmosphären betragen, auf den eigentlichen Feldern dagegen nur 5—10 Atmosphären, so dass man einen tief liegenden Rand mit Verbindungsstreifen und hoch liegende Felder erhält, etwa wie bei Chokoladetafeln. Der Rahmen besteht aus stark verdichtetem, sehr gut leitendem Blei, die Felder aus zwar festem, aber doch sehr porösem Bleischwamm. Die Bleisuperoxydplatten werden elektrochemisch durch Formirung aus negativen Platten dargestellt.



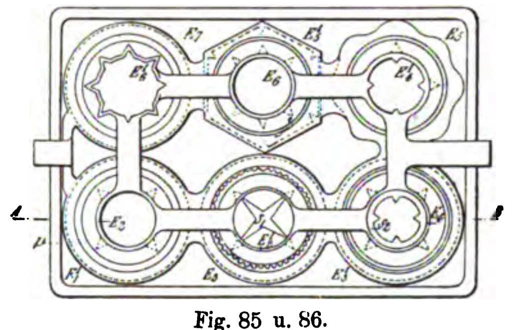


Fig. 85 u. 86.

Im Folgenden mögen einige Beispiele zeigen, in welchen Richtungen Vorschläge zum Aufbau der Akkumulatoren aus den einzelnen Elektroden gehen.

R. E. Menges setzt eine Zelle zusammen aus

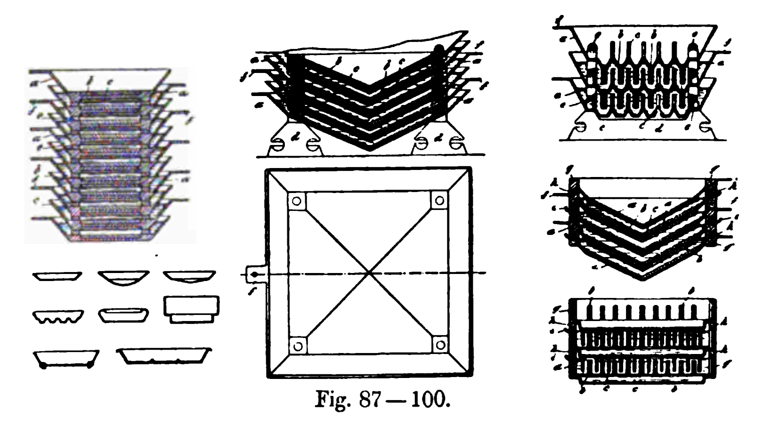


Fig. 87—100.

komplizirten cylindrischen oder prismatischen Elektroden (Fig. 85 u. 86; Engl. Pat. Nr. 30441 von 1897).

Eine noch gedrängtere Anordnung erzielt A. Tribelhorn (Engl. Pat. Nr. 26680 von 1897) durch Verwendung schüsselförmiger Elektroden verschiedener Form; die aktive Masse lagert auf beiden Seiten der Böden und die Zwischenräume werden durch isolirende Träger erhalten, wie die Fig. 87—100 zeigen.

Die eben geschilderten Arten des Einbaues genügten offenbar dem erfinderischen Inhaber des Engl. Pat. Nr. 24051 von 1897, R. Fabian, noch nicht; er setzt deswegen seinen Akkumulator aus konzentrischen hohlkugelförmigen Elektroden zusammen. Eine solche Zelle muss ja recht hübsch aussehen, doch dürfte dies ihr einziger Vorzug sein.

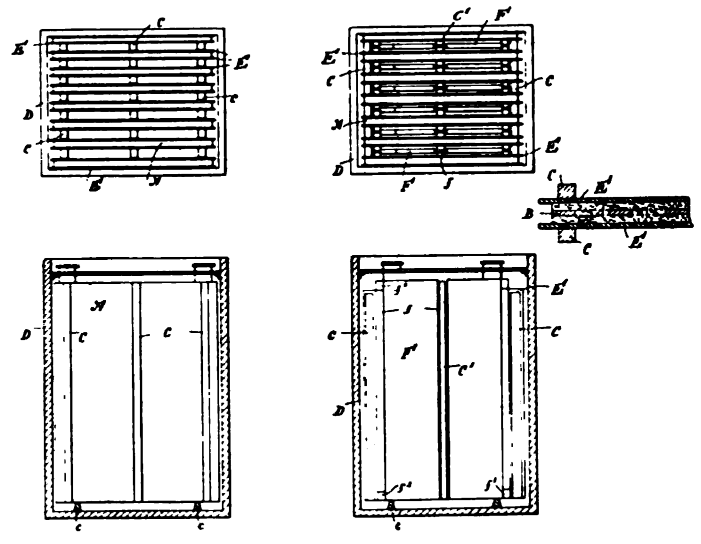


Fig. 101—105.

Eine ganz eigenartige Befestigungsweise der Platten empfiehlt H. Leitner (Engl. Pat. Nr. 27725 von 1897), nämlich den Expansionsdruck, welchen die Platten ausüben gegen feste Stützen, zwischen welchen sie formirt werden (Fig. 101—105).

An der verwickelten Anordnung, welche A. Muller in dem Engl. Pat. Nr. 20845 von 1897 beschreibt, ist das Wesentliche die Verwendung von Gummilagern und Gummipuffern, welche die Erschütterungen unschädlich machen sollen.

Das Engl. Pat. Nr. 1735 (1898) von A. G. Adamson und Th. W. Allan bringt eine Gussform für Akkumulatorengitter, die sich durch ihre Einfachheit auszeichnet, aber wohl nur für die Herstellung sogenannter Masseplatten verwendbar ist (Fig. 106).

Ch. Pollak (Engl. Pat. Nr. 932 von 1898) gründet ein Verfahren zur Herstellung von Plantéplatten auf die von ihm beobachtete Erscheinung, dass bei Anwendung von Badspannungen unter 2 Volt beim Formiren auf Bleiplatten kein Bleisuperoxyd entsteht, sondern niedrigere Oxyde des Bleies. Diese Sauerstoffverbindungen sind sehr locker, von zart grauer bis rother Farbe, und verwandeln sich bei höherer Badspannung in Bleisuperoxyd. Es soll sehr empfehlenswerth sein, beim Formiren erst diese niedrigeren Oxydationsstufen zu erzeugen und nachher sie in Bleisuperoxyd oder Bleischwamm überzuführen.

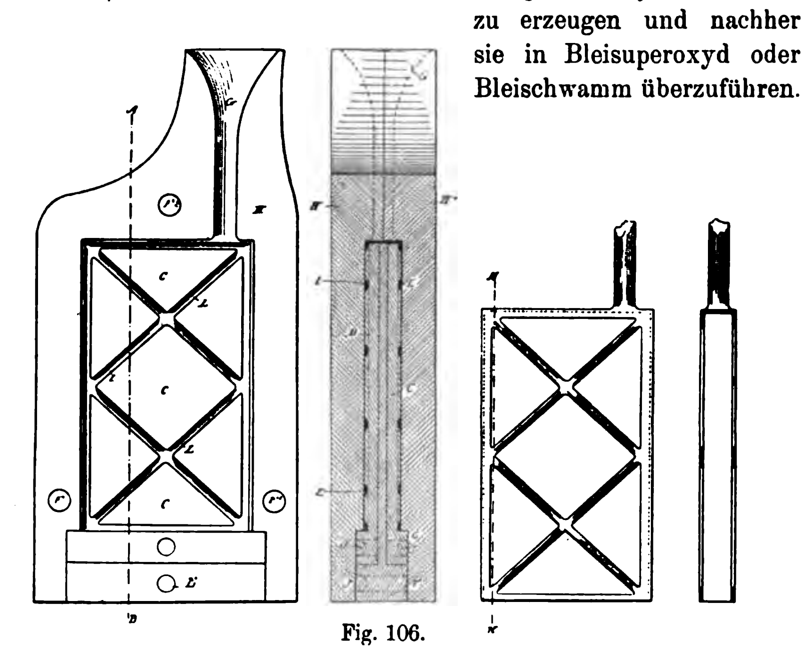


Fig. 106.

Nach Ansicht von H. Bornträger (Zeitschr. f. Elektroch. 5. 325) sind alle bisher gemachten Vorschläge zur Wiederherstellung sulfatirter Akkumulatorplatten unzweckmässig und er empfiehlt deshalb einen anderen: Man schraubt auf die zu reinigende Platte beiderseits eine Zinkplatte und stellt dieses Element in verdünnte Salzsäure, worauf binnen 24 Stunden alles Bleisulfat zu metallischem Blei reduzirt ist.

An derselben Stelle giebt Bornträger folgenden Weg zur Aufarbeitung der Bleirückstände (Oxyde, Sulfat) in Akkumulatorenfabriken: Die gemahlenen und mit Salzsäure angerührten Rückstände werden durch eingestelltes Zinkblech zu Bleischwamm reduzirt und die Mutterlauge durch Zusatz von Chlorbaryum in nutzbares Chlorzink und Baryumsulfat verwandelt.

Eine Statistik über die Entwickelung der Akkumulatorenindustrie wäre von grösstem Interesse. Leider stehen dem Referenten für Deutschland und England keine ausreichenden Grundlagen zur Verfügung; nur für die Vereinigten Staaten von Nordamerika lassen sich einem Vortrage, welchen J. Appleton im Engineers Club in Philadelphia gehalten hat, Angaben entnehmen. Die nachstehenden Zahlen bedeuten das Gewicht der Akkumulatorelektroden ohne Berücksichtigung des Gewichtes der Behälter und der Säure und zwar für alle während der vier angegebenen Jahre ausgeführten Installationen.

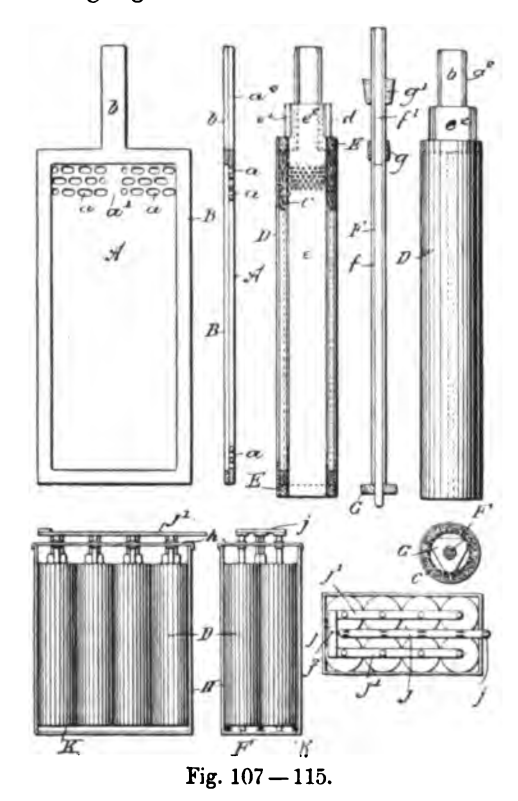


Fig. 107 — 115.

Jahr	Gewicht in engl. Pfd.
1894	349 000
1895	1 112 800
1896	2 315 000
1897	3 607 300.

Auf dem Gebiete der Nichtbleiakkumulatoren sind gar keine Fortschritte zu verzeichnen; es liegen nur einige Patente vor, welche sich auf den technisch bekanntlich sehr unvollkommenen Zink-Bleisuperoxyd-Akkumulator beziehen.

Die Fig. 107—115 aus dem Engl. Pat. Nr. 16816 (1897) von H. Leitner zeigen, dass es sich nur um Ausführungsformen des Zink-Bleisuperoxydakkumulators handelt, wie sie ähnlich diesem Erfinder schon früher (Nr. 780 von 1896 und Nr. 1572 von 1897) patentirt worden sind.

Uebereinandergeschichtete, wannenförmige Elektroden mit Zwischenlagen aus Holzkohlenpulver besitzt der Zink-Bleisuperoxydakkumulator von N. H. Edgerton und A. H. Masters (Engl. Pat. Nr. 24641 von 1898).

Ganz unpraktisch erscheint diese Art von Akkumulatoren in der Ausführung des Engl. Pat. Nr. 28460 (1897) von A. Payen. Das

Bleisuperoxyd befindet sich, wie die Fig. 116—121 ersehen lassen, in verschiedenerlei Anordnung in einem durchlöcherten Bleigefässe; in der Mitte nimmt ein cylindrischer Hohlraum einen Zinkstab auf.

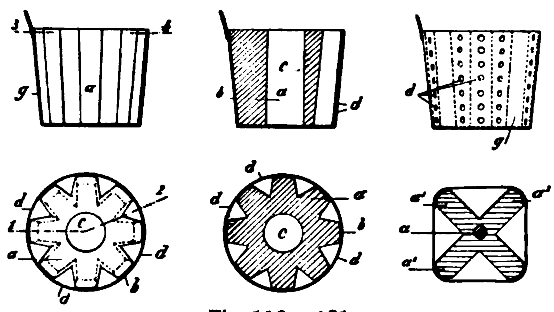


Fig. 116—121.

Zur Abwechselung wandelt auch wieder einmal ein Erfinder — J. v. d. Poppenburg (Engl. Pat. Nr. 848 von 1898) — das Leclanchéelement dadurch in einen Akkumulator um, dass er statt Salmiaklösung verdünnte Schwefelsäure einfüllt.

Deutsche Patente über Akkumulatoren.

Müller Nr. 99544.
Julien Nr. 101524.
Behrend Nr. 101827.
Merian Nr. 102457.
Marquand Nr. 102635.
Tribelhorn Nr. 102636.
The porous Accum. Co. lim. Nr. 102637.
Crowdus Accum. Syndic. lim. Nr. 103582.
Bennert Nr. 104231.
Boese & Co. Nr. 104243.
Lindner Nr. 104665.
Goller Nr. 105318.
Tribelhorn Nr. 105568.
Hanscom & Hough Nr. 105843.
Henneton Nr. 106027.
Ribbe Nr. 106028.
Pallavicini Nr. 106762.
Graeber Nr. 107513.
Wildner & Pischel Nr. 107514.
Wilde & Co. Nr. 107725.
Heinemann Nr. 107726.
Pollak Nr. 107727.

Englische Patente.

Von 1897.

Wade Nr. 1430.
Everard Nr. 7314.
Leitner Nr. 16816.
Damm Nr. 17316.
Muller Nr. 20845.
Paris Nr. 23332.
Fabian Nr. 24051.
Tribelhorn Nr. 26680.
Leitner Nr. 27725.
Payen Nr. 28460.
Menges Nr. 30441.

Von 1898.

v. d. Poppenburg Nr. 848.
Pollak Nr. 932.
Ribbe Nr. 2288.
Sherrin Nr. 2389.
Northey Nr. 4306.
Pieper Nr. 5703, 5704 und 5705.
Cooke Nr. 6633.
Merian Nr. 7333.

Heimel Nr. 11640.
King Nr. 12313.
Hart & Clark Nr. 13680.
Damm Nr. 13960.
Smith & Willis Nr. 14809.
Burns Nr. 15222.
Faure Nr. 15346.
Cambier & Co. Nr. 15765.
Leimer Nr. 15802.
Henneton Nr. 16464.
Andreas Nr. 16999.
Behrend Nr. 17268.
Nibled & Sutherland Nr. 17780.
Schanschieff & Hodgson Nr. 18702.
Crowdus Nr. 19632.
Still Nr. 21835.
Graeber & Tobler Nr. 22171.
Ribbe Nr. 23243.
Miller Nr. 23716.
Edgerton & Masters Nr. 24641.
Brault Nr. 26343.

Von 1899.

Willard Nr. 101.
Boese & Co. Nr. 1324.
Mc. Dougall Nr. 1553.
Hathaway Nr. 2299.
Schwirsky Nr. 3736.
Majert & Berg Nr. 4442.
Pope Manufact. Co. Nr. 6125.
Alker & Mennesier Nr. 8988.
Lobdell Nr. 10744.
Loe Nr. 13732.
Tobiansky Nr. 13826.
Heebner Nr. 14794.
Tiefenthal, Meyer & Neblung Nr. 15486.
Placet Nr. 16636.

Amerikanische Patente.

Von 1898.

Willard Nr. 617002, 617003 und 617004. Dolter Nr. 618247.

Von 1899.

Philippart Nr. 620172.
Kennedy Nr. 620593.
Elieson Nr. 621048.
Dujardin Nr. 621523.
Schanschieff & Hodgson Nr. 621716.
Crowdus Nr. 622124.
Howell Nr. 622689 und 622690.
Pieper Nr. 623104.
Werner Nr. 623195.
Blumenberg Nr. 624744.
Brault Nr. 625287.
Paget Nr. 625462.
Julien Nr. 625683.
Paget Nr. 627009.
Mc. Dougall Nr. 627134.
Freemann Nr. 627494.
Risdall Nr. 628492.
Pollak Nr. 628676.
Kennedy Nr. 629260.
Ashley Nr. 629325.
Hobell Nr. 629363.
Kennedy Nr. 629371, 629372 und 630714.
Lindenberger & Theal Nr. 630720.
Smith Nr. 630753.
Weserthal Nr. 631191.
Kuepper Nr. 631796.
Wuillot Nr. 633060.
Rathier Nr. 633249.
Heinemann & Schäfer Nr. 635774.

Anderweitige Quellen elektrischer Energie.

Einstweilen sind keinerlei Aussichten vorhanden, grössere Mengen elektrischer Energie auf anderem Wege zu erzeugen, als durch Umwandlung mechanischer Arbeitskraft in elektrische. Bei Gelegenheit einer Berichterstattung „über den gegenwärtigen Stand der elektrochemischen Technik“ (Zeitschr. f. Elektroch. **6**. 61—76) weist nun W. Borchers darauf hin, wie gerade auf elektrochemischem

Gebiete mehr als auf irgend einem anderen eine für die Zukunft bedeutungsvolle Entwickelung zu Tage tritt. Von Jahr zu Jahr steigt der Kohlenverbrauch in einem Maasse, dass die Zeit, wo die Kohlen schwerer zugänglich und kostspieliger werden, durchaus nicht in allzugrosser Ferne liegt. Die Grossindustrie aller Kulturländer muss mehr oder minder jetzt schon mit dieser Thatsache rechnen und Verfahren ausbilden, welche die Benutzung anderer von der Natur dargebotener Energievorräthe an Stelle der Kohlen gestatten. Dieser Anforderung genügen die elektrochemischen Darstellungsweisen, da sie hauptsächlich elektrische Energie verbrauchen, die durch Wasserkräfte erzeugt werden kann. Von der Gesammtmenge der jetzt für elektrochemische Zwecke dienstbar gemachten oder demnächst in Wirksamkeit tretenden Kraftquellen stehen 378 000 Wasser-Pferdekräfte gegenüber nur 40 350 Dampf- und 2520 Gas-Pferdekräften (von diesen kommen 2500 PS. auf Naturgas). Diese Thatsache verdient die allergrösste Beachtung bei der Beurtheilung der wirthschaftlichen Leistung eines Landes. Fast die gesammte ältere Industrie ernährt sich von Vorräthen, welche das Ergebniss einer gewissermaassen abgeschlossenen Periode unseres Erdballes bilden, welche also auf wesentlichen Ersatz nicht zu rechnen haben. Die elektrochemische Industrie lebt dagegen zu 90 % von Arbeitsleistungen, welche uns noch täglich zugeführt werden und welche ohne dies Eingreifen der vereinigten physikalischen und chemischen Technik nur für den Augenblick vorhanden sind, da sie nutzlos verschwinden

---

Elektromagnetische Aufbereitung.

Aus einem Artikel von Langguth über die Entwickelung der magnetischen Aufbereitung (Ztschr. f. Elektrochemie Bd. VI, S. 321) geht hervor, dass die vor einigen Jahren so grosse Erfolge versprechenden Erzscheider von Wetherill durch leistungsfähigere Apparate bereits übertroffen worden sind. Verfasser dieses Abschnittes kann die Mittheilung von Langguth nur bestätigen. Dem Mechernicher Bergwerks-Aktienverein ist es gelungen, für die Bearbeitung der schwach permeablen Mineralien, wie aus der Patentliste hervorgeht, mehrere Erzscheider zu konstruiren, welche gegenüber dem Wetherill-Apparate einen eben so grossen Fort-

schritt bedeuten, wie ihn früher der Wetherill-Apparat den übrigen Scheidern gegenüber errungen hatte.

Eine eingehendere Berichterstattung über die Scheider des Mechernicher Bergwerks-Aktienvereins müssen wir, trotzdem die Maschinen dem Verfasser dieses Abschnittes in Mechernich bereits vorgeführt worden sind, für den nächsten Band dieses Jahrbuches hinausschieben, wenn alle für die Beurtheilung der Mechernicher Apparate erforderlichen Unterlagen, sowie die bis zum Schlusse 1899 noch nicht erschienenen, inzwischen von der Metallurgischen Gesellschaft auf Verbesserungen von Wetherill-Apparaten genommenen Patente zugänglich geworden sind.

Die übrigen der im Laufe des Jahres patentirten Apparate haben geringere Bedeutung.

In dem Scheider von Trüstedt (U.S.A.P. Nr. 619636 vom 14. Februar 1899, angemeldet am 31. Juli 1895) erfolgt die Magne-

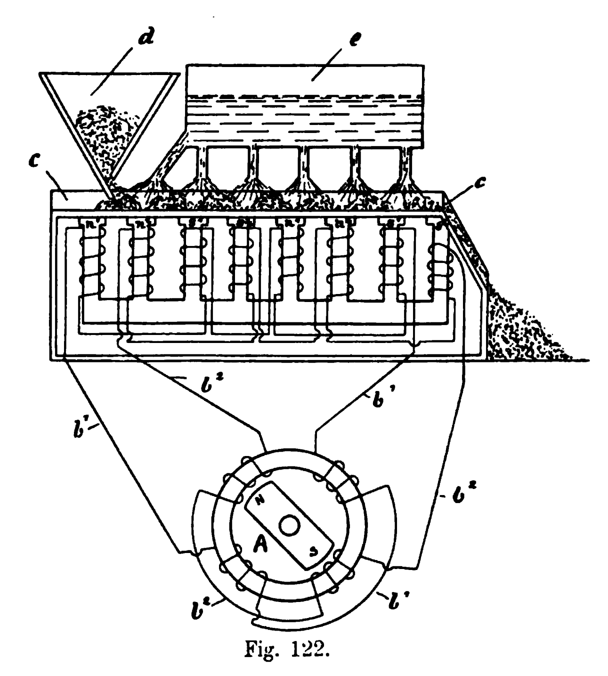


Fig. 122.

tisirung der Magnete durch Wechselströme. Die Elektromagnete selbst sind unterhalb eines Schlammgerinnes angeordnet. In Fig. 122 und 123 stellt A einen Wechselstromgenerator dar, dessen Anker mit zwei Wicklungen b^1 und b^2 so gewickelt ist, dass Wechselströme mit um etwa 90° von einander verschobenen Phasen entstehen. Die eine der Wicklungen b^1 mag z. B. mit dem ersten, fünften u. s. w. der

Pole n^1 und auf dem Rückwege mit dem dritten, siebenten u. s. w. der Pole s^1 in derselben Reihe verbunden sein, so dass die Pole n^1 die entgegengesetzte Polarität der Pole s^1 erhalten. Die andere Wicklung b^2 wird in ähnlicher Weise mit den Polen gerader Nummern verbunden, so dass alle die Pole n^2 die entgegengesetzte Polarität der Pole s^2 empfangen. Das Ergebniss dieser Konstruktion wird sein, dass das magnetische Kraftfeld in einer gewissen Richtung von Pol zu Pol wandert, sobald der Generator in Betrieb gesetzt wird. Oberhalb der Polflächen ist ein Gerinne c aus nicht magnetischem Material angeordnet, und zwar so, dass es direkt auf den Polflächen liegt. Das Erzpulver wird von einem Trichter d aus auf das Gerinne c aufgegeben, die magnetisirbaren Theilchen werden nun versuchen, sich den Kraftlinien entsprechend anzuordnen, aber

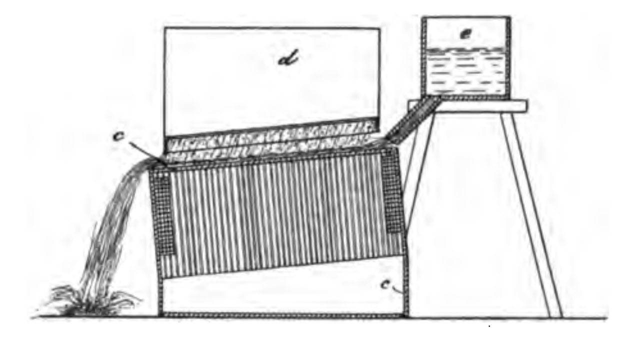


Fig. 123.

da der Nordpol z. B. von dem Pol n^1 zu n^2, von hier zu s^1 und so fort wandert, so werden die paramagnetischen Theilchen allmählich von Pol zu Pol überspringen, bis sie an dem anderen Ende des Deckels über den Rand abfallen. Von einem Wasserbehälter e aus werden nun in einer den Weg der paramagnetischen Theile kreuzenden Richtung Wasserströme über das Gerinne c geführt, welche das diamagnetische Material fortreissen. In der Richtung der Wasserströme steht das Gerinne ein wenig geneigt.

Magnetischer Scheider von Dings, U. S. A. P. Nr. 628078 vom 4. Juli 1899, angemeldet am 20. April 1899. Ein Gestell A trägt einen Stossheerd B, welcher an dem Rahmen vermittels der Bolzen b aufgehängt ist. Von der Antriebswelle C aus wird das Excentergetriebe c, c^1, c^2, ferner von den Riemenscheiben c^3, g^1 aus die Welle G und von dieser aus einerseits durch Zahnradgetriebe die Welle F, andererseits durch Riemenübertragung e^1 die Welle E in Bewegung gesetzt.

Die Excentervorrichtung dient zum Schütteln des Heerdes. Auf der Welle F sind die Elektromagnete montirt, auf der Welle E sitzen Dorne e, durch welche die Zufuhr des Schneidegutes von dem Aufgabetrichter D aus geregelt wird.

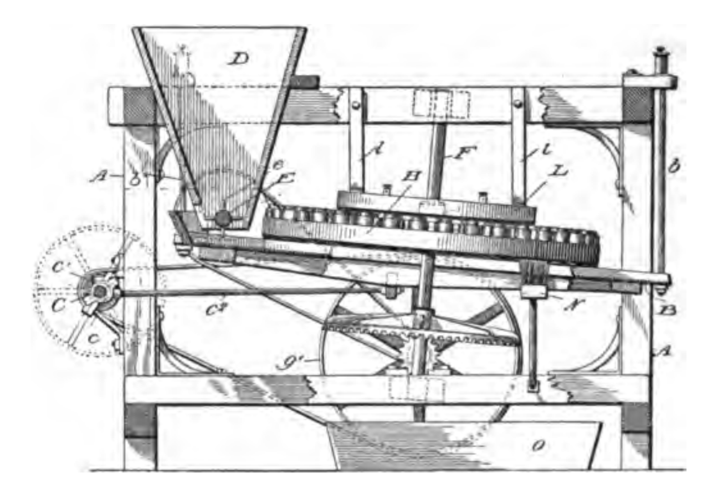


Fig. 124.

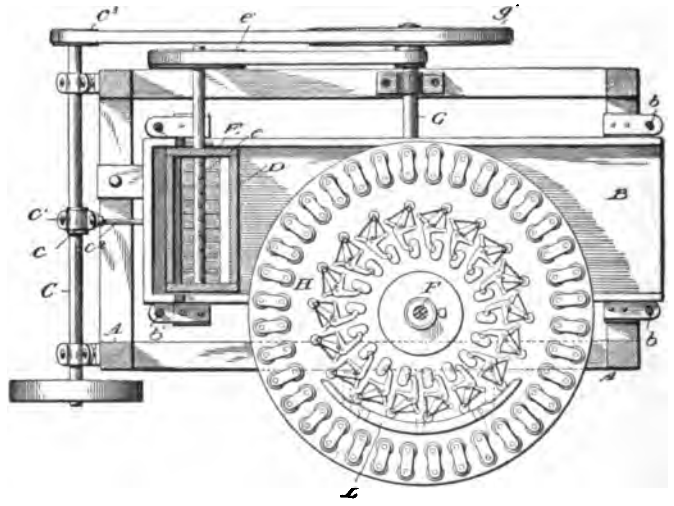


Fig. 125.

Die Elektromagnete I sind auf einer aus Holz oder anderem nichtleitenden Materiale hergestellten Platte H ringförmig angeordnet. Die Stromzufuhr zu den Wicklungen der Elektromagnete geschieht durch die fest auf der Platte angeordneten Kontakte K, von welchen jeder durch einen Draht 1 an ein Paar Elektromagnete, welche unter

sich durch Drahtleitungen *2* verbunden sind, angeschlossen ist. Jedem der Kontakte K entspricht ein Federkontakt K^1, dessen Federn so gewählt sind, dass ohne äussere Veranlassung das eine Ende von K^1 in einer Höhlung von K ruht.

An dem Rahmen A ist mittels der Streben l ein Widerlager L aus nichtleitendem Materiale so angebracht, dass es etwa in gleicher Höhe mit den oben beschriebenen Kontakten liegt. An beiden Enden ist dieses Lager mit Metallstreifen *11* und *12* versehen, welche mit den beiden Polen der Stromquelle in Verbindung stehen. Bei

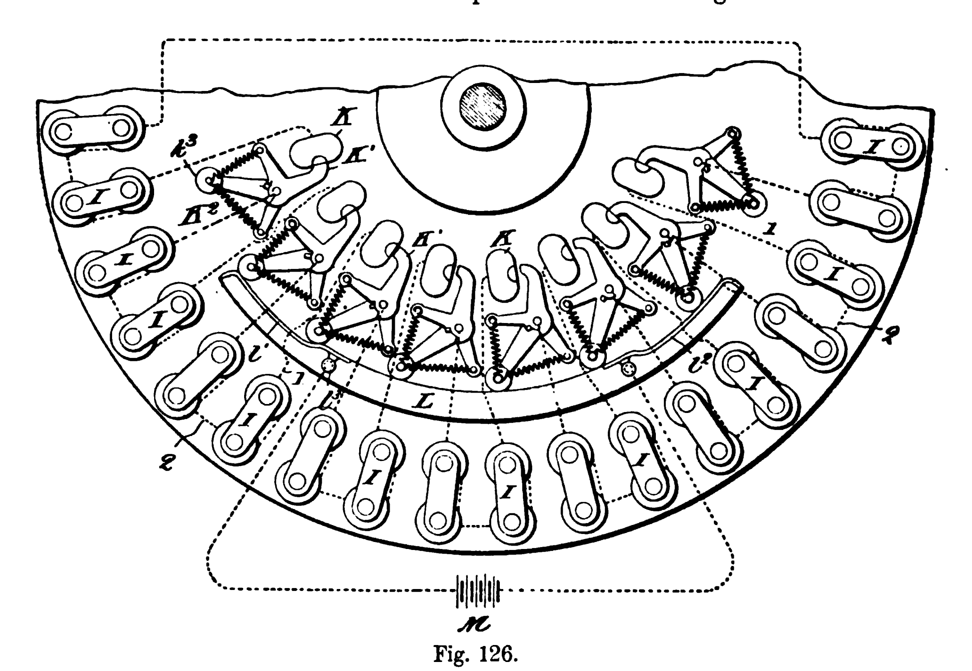


Fig. 126.

der Bewegung der Platten nun werden die an den Federkontakten befindlichen Kontaktrollen k^3 gegen die Schiene L und zwar zunächst gegen die Metallstreifen *12* laufen, wodurch der betreffende Kontakt an dieser Stelle eingeschaltet wird. Er tritt dann auf den verstärkten Theil der Schiene L über und wird nun, wie Fig. 124 und 125 zeigen, vollständig ausgeschaltet, um vor dem Verlassen der Schiene L am anderen Ende durch den Metallstreifen *11* wieder eingeschaltet zu werden. An der Hand der punktirten Linien in Fig. 126, in welcher zwar nur die Hälfte der Platte abgebildet ist, kann man leicht den Stromkreis verfolgen. Man sieht also, dass die über dem Stossheerde sich befindenden Elektromagnete sich auch in dem Stromkreise befinden und erst ausgeschaltet werden, wenn sie wieder aus dem

Gerinne hervortreten. An dieser Stelle wird dann das durch die Elektromagnete bis an die untere Fläche der Scheibe H gehobene Material, so weit es nicht von selbst abfällt, durch Bürsten, wie sie bei N angedeutet sind, oder durch andere Vorrichtungen entfernt und in einem Behälter O gesammelt.

Deutsche Patente.

Aktiengesellschaft für Glasindustrie vormals Siemens. Einrichtung zur Herstellung von Drahtglas mittels Elektromagnetes. Nr. 102961 von 1897.

Metallurgische Gesellschaft, Aktiengesellschaft. Magnetische Scheidevorrichtung. Nr. 105483 von 1898.

Metallurgische Gesellschaft, Aktiengesellschaft. Verfahren und Vorrichtung zur magnetischen Scheidung. Zus. z. Pat. 92212. Nr. 105831 von 1898.

Mechernicher Bergwerks-Aktienverein, elektromagnetischer Erzscheider mit gegeneinander umlaufenden cylindrischen Polflächen. Nr. 106450 von 1898.

Mechernicher Bergwerks-Aktienverein, elektromagnetischer Erzscheider mit gegeneinander umlaufenden Walzen. Nr. 107177 von 1898.

Mechernicher Bergwerks-Aktienverein, elektromagnetischer Erzscheider mit gegeneinander umlaufenden Walzen. Nr. 107178 von 1898.

Mechernicher Bergwerks-Aktienverein, elektromagnetischer Erzscheider mit zwei gegeneinander umlaufenden Walzen. Nr. 108399 von 1898.

Mechernicher Bergwerks-Aktienverein, elektromagnetischer Erzscheider mit gegeneinander umlaufenden Walzen. Zus. z. Pat. 107177. Nr. 108463 von 1898.

Langguth, elektromagnetischer Erzscheider. Nr. 108596 von 1898.

Metallurgische Gesellschaft, Aktiengesellschaft, Verfahren und Vorrichtung zur magnetischen Aufbereitung. Zus. z. Pat. 92212. Nr. 108930 von 1898.

Metallurgische Gesellschaft, Aktiengesellschaft, Vorrichtung zur magnetischen Aufbereitung. Zus. z. Pat. 92212. Nr. 108931 von 1898.

Gebrüder Holder, magnetische Scheidevorrichtung mit schräg liegenden Magneten. Nr. 109158 von 1897.

Metallurgische Gesellschaft, Aktiengesellschaft, Magnetanordnung für Scheideapparate. Nr. 104858 von 1898.

Metallurgische Gesellschaft, Aktiengesellschaft, elertromagnetische Scheidevorrichtung. Zus. z. Pat. 92212. Nr. 104859 von 1898.

Englische Patente.

Metallurgische Gesellschaft, magnetischer Scheider. Nr. 7586 von 1898.

Amerikanische Patente.

Trüstedt, magnetischer Scheider. Nr. 619636.

Dings, magnetischer Scheider. Nr. 628078.

Kreuser, elektromagnetischer Erzscheider. Nr. 638128 und 638129.

Kreuser, elektromagnetischer Erzscheider. Nr. 639062.

Elektrothermische Verfahren und Apparate.

1. Widerstandserhitzung.

Auch in diesem Jahre können wir feststellen, dass die Entwicklung der Widerstandsöfen erfreuliche Fortschritte gemacht hat. Das aus naheliegenden Gründen ideale elektrische Erhitzungsprinzip findet einen stetig wachsenden Kreis von Anhängern, welche sich die Beseitigung der bei seiner praktischen Anwendung aufgetretenen Schwierigkeiten mit bestem Erfolge angelegen sein lassen.

Eine durchaus beachtenswerthe Konstruktion ist der Ofen der Société des Carbures Métalliques. D. R.-P. Nr. 101832 vom 23. November 1897.

Ausgenommen während der Einleitung des Betriebes, während welcher Kohle als Widerstand dienen kann, bildet das geschmolzene Carbid den Erhitzungswiderstand.

Der feststehende Ofenschacht *A* ist durch eine Anzahl von Gasabfuhrkanälen *a* in eine um 1 grössere Zahl von Beschickungstrichtern getheilt, in denen die Beschickung durch die in *a* verbrennenden Gase vorgewärmt wird.

In Fig. 127 sind a^1 die Oeffnungen zur Zuleitung von Luft in die Kanäle *a*. Die entzündeten Gase werden durch die Vermittlung der Durchbrechungen a^2 in die seitlichen Kanäle a^3 übergeleitet, in welchen sie um den Ofen herumzüngeln, um endlich in einen Abzugsschlot zu entweichen, der in der Zeichnung weggelassen ist.

Es sei noch hervorgehoben, dass diese Abzugskanäle *a* nach unten etwas enger gestaltet sind, um ein Herabfallen der zu schmelzenden Masse zu erleichtern. *B* ist der bewegliche Theil des Ofens, in welchem das Carbidbad und die beiden Elektroden cc^1 sich befinden. Letztere sind in wagerechter Lage angeordnet; man kann sie aber auch etwas geneigt anordnen. Die Wände sind aus einer nicht leitenden Masse hergestellt, welche der Schmelztemperatur des Carbids zu widerstehen vermag. Unter den Elektroden cc^1 sind Hohlräume b^1 angebracht, um eine Kühlnng durch Luft zu ermöglichen. Unter dem Bade befindet sich ebenfalls eine Anzahl von Kanälen, welche mit Luft gekühlt werden können. *D* ist die Abflussöffnung.

Es ist nicht ausgeschlossen, je nach Erforderniss die Einzelheiten der Anlage einer Abänderung zu unterziehen. So ist beispielsweise nicht unbedingt nothwendig, die Ofensohle beweglich anzuordnen, da sie ebenso wie der obere Theil fest angeordnet sein

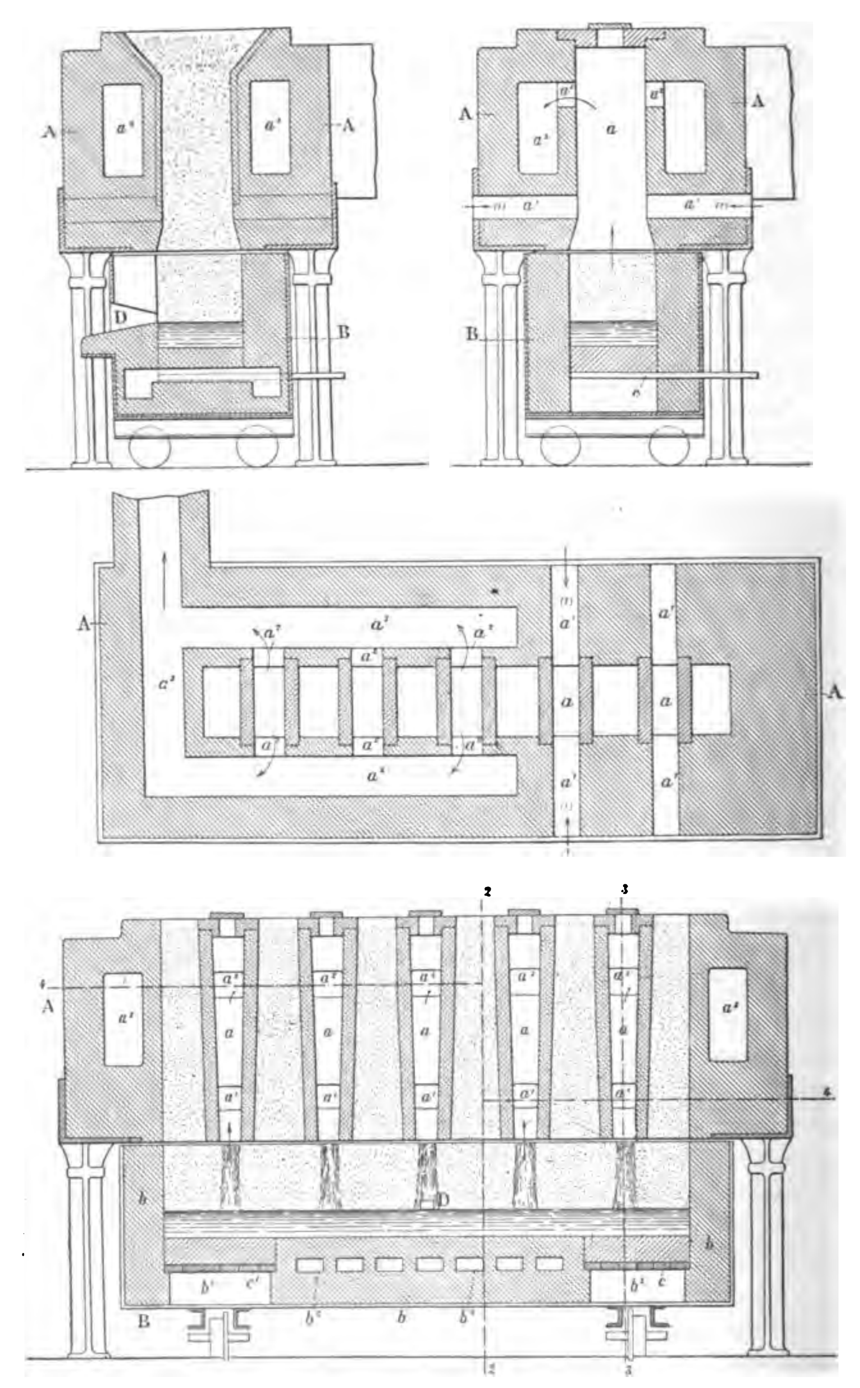


Fig. 127.

kann. Statt der Abzugskanäle kann man auch einfache Scheidewände anordnen, welche die Masse zu zertheilen bestimmt sind.

Maxim hat seine Widerstandsöfen, über welche wir schon mehrfach berichtet haben, weiter entwickelt.

Durch eine der kurzen Seitenwände *(2)* des aus feuerfestem Mauerwerk hergestellten Ofens *1* werden Elektroden *3* in den Schmelz-

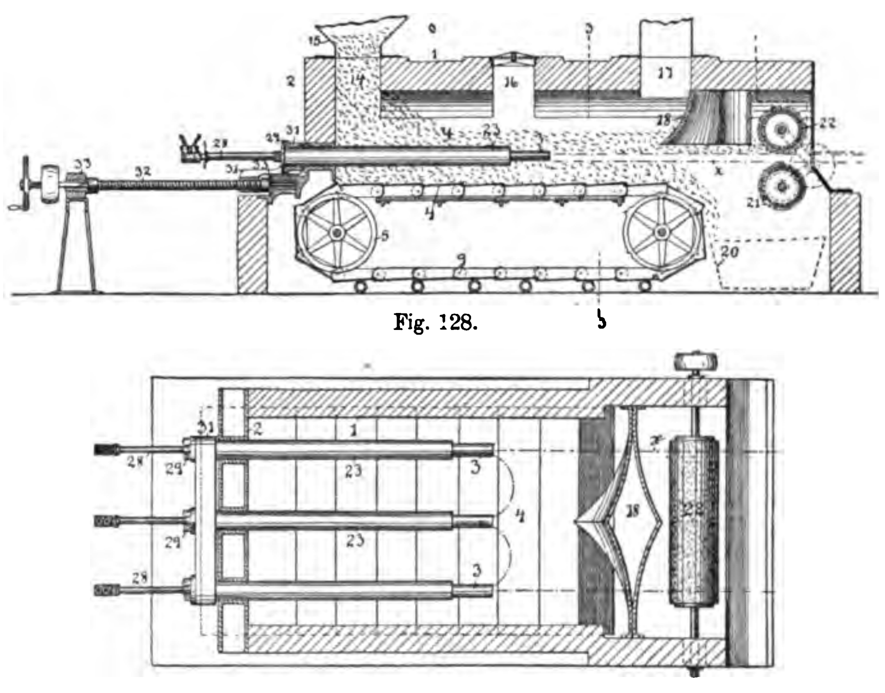


Fig. 128.

Fig. 129.

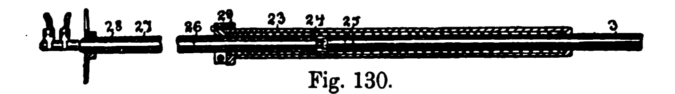


Fig. 130.

raum so eingeführt, dass sie in mässiger Höhe parallel oberhalb eines aus Gelenkplatten zusammengesetzten Transportbandes *4* liegen. Die Beschickung gelangt durch Trichter *15* und Füllschacht *14* in den Ofen, wo sie durch das oben erwähnte Transportband fortgezogen wird. Um die Erhitzung einzuleiten, werden durch das Mannloch *16* Kohlenstäbe als Widerstände über die Elektroden *3* gelegt. Später bildet die erwärmte Beschickung selbst den Widerstand. Die Reaktionsgase können bei *17* entweichen. Von dem fertigen Carbide *x* schiebt das Rohr *18* einen grossen Theil der unzersetzten Beschickung ab; der unter dem Carbidkästen liegende Theil der Beschickung fällt

bei *20* in einen Sammelbehälter. Vor dem Verlassen des Ofens wird von dem Carbidkuchen der Rest der noch anhaftenden Beschickung durch Bürstenwalzen *21* und *22* abgebürstet.

Zur Führung der Elektroden sind dieselben, umhüllt mit einem in ein Eisenrohr *23* eingesteckten Asbestrohre *24*. Eine Metallkappe *25* verbindet dieselben mit der Stromzuleitungsstange *26*, welche ebenfalls in Asbest *27*, dann in ein Eisenrohr *28* eingelassen, durch die Stopfbüchse *29* ein- und ausgezogen werden kann. Hierzu ist noch eine besondere, durch Hand- oder Maschinenbetrieb drehbare Schraubenspindel *32*, welche in Lagern *33* ruht und mit der Gleitspindel *31* den Elektrodenhalter ein- und ausziehen kann.

Die Patentschrift bringt ausserdem noch ein Schaltschema für die Elektroden und eine elektromagnetische Vorrichtung zum selbstthätigen Bewegen sämmtlicher Mechanismen.

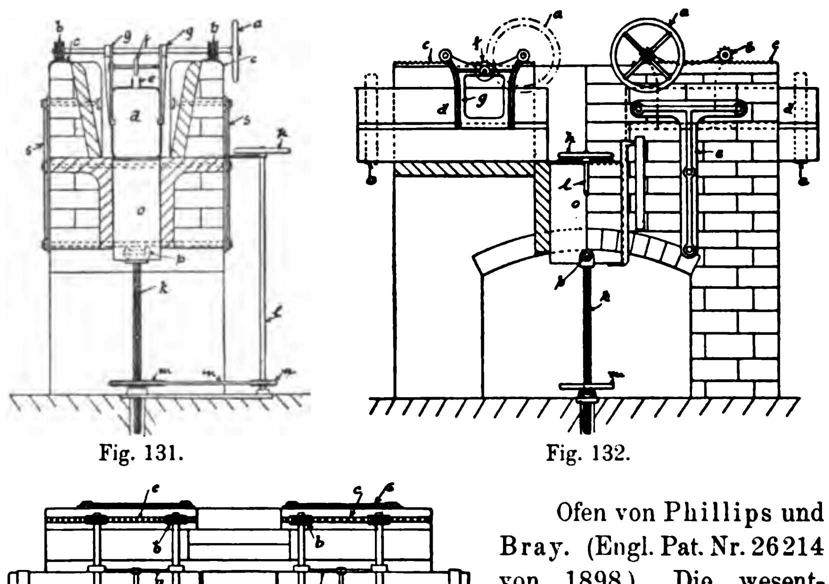


Fig. 131. Fig. 132.

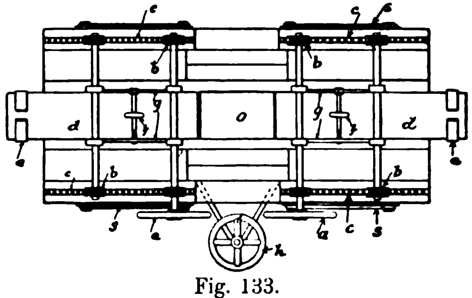


Fig. 133.

Ofen von Phillips und Bray. (Engl. Pat. Nr. 26214 von 1898.) Die wesentlichsten Neuerungen dieses Ofens bestehen in der Art und Weise der Ausführung der Elektrodenhalter und der Bewegung der Elektroden selbst. Die Elektroden *d* werden von den fahrbaren Klammern *g* gehalten, welch letztere unter Vermittlung eines Handrades *a* der Zahnräder *b* und der Zahnstange *c* in die gewünschte Richtung verschoben werden können. Durch die

Drehung eines Handrades *f* werden die Klammern *g* fest an die Elektroden eingeklemmt, während letztere durch Drehung der Handräder *a* einander genähert oder von einander entfernt werden können. Ein Block *o* schliesst von unten den Schmelzraum; er ist jedoch so angeordnet, dass er sich vermittels des Getriebes *kmnl*, auf welchem er durch die Klammern *p* befestigt ist, heben und senken lässt. Der Anschluss der Elektroden *d* an die Stromleitung erfolgt vermittels einfacher Klammern bei *e*.

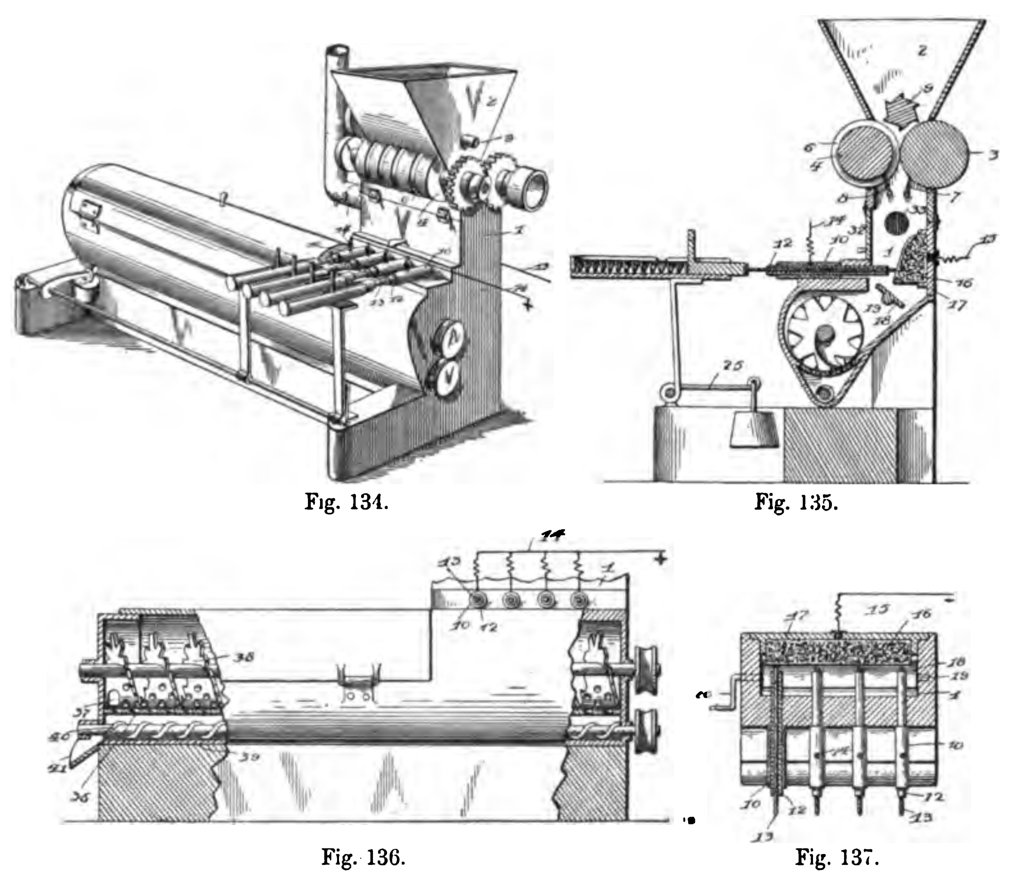


Fig. 134. Fig. 135.

Fig. 136. Fig. 137.

Ofen von **Faulkner**. (U.S.A.P. Nr. 628782 vom 11. Juli 1899.) Oberhalb der Heizkammer *1*, welche aus feuerfesten Steinen besteht, ist ein Beschickungstrichter *2* angeordnet, in welchen die die Beschickung regelnden Walzen *3* und *4* aufgelagert sind. Eine dieser Walzen hat eine glatte cylindrische Oberfläche, die andere ist mit Rillen *6* versehen. Oberhalb beider Walzen befindet sich noch eine dritte gezahnte Walze *9*. An der unteren Seite der Walzen *3* und *4*

sind die Abstreicher *7* und *8* angeordnet. Durch eine Anzahl von Hülsen *10* aus nichtleitendem Materiale, sind Kontakthülsen *12* aus leitendem Materiale eingefügt, durch welche die zweckmässig verkupferten und als Widerstände bestimmten Kohlenstäbe *13* in die Erhitzungskammer eingeführt werden. Bei fertig montirtem Ofen stossen diese Stäbe gegen einen Kohlenblock *16*, welcher so in einer leicht aufzuschwingenden Platte *17* angeordnet ist, dass er nach Abnutzung leicht durch einen neuen Block ersetzt werden kann. Die Stromzuleitung an beiden Seiten erfolgt bei *14* und *15*. Die Heerdplatte *18* ist auf einer Welle *19* so gelagert, dass sie mittels der Kurbel *20* gedreht werden kann, so dass das Schmelzprodukt leicht in die mit Transportschnecken versehenen Räume unterhalb der Erhitzungskammer fällt. Der obere dieser beiden Räume ist mit einer gelochten Platte gegen den unteren abgedeckt, so dass die pulverige unzersetzte Beschickung in den unteren Raum fallen kann, während die geschmolzenen gröberen Klumpen durch die Transportschnecke aus dem oberen Raume seitlich ausgetragen werden. Eine Federvorrichtung, welche dafür zu sorgen hat, dass die Kohlenstäbe *13* gegen den Block *16* gedrückt werden, ist aus Fig. 134 und 135 klar genug ersichtlich. Der Abzug der Gase erfolgt bei *33*.

Ein mit ähnlicher Widerstandsanordnung arbeitender Ofen ist von Roberts konstruirt worden. (U.S.A.P. Nr. 629394 vom 25. Juli 1899, angemeldet am 26. Mai 1896.) In den Figuren 138 bis 141 bezeichnet *A* das Ofenmauerwerk, *B* die aus Kohle bestehenden Stromzuleitungen, welche durch die Kappen *N* an die Leitungen *n* angeschlossen sind. Die Beschickung *D* wird durch den oben angeordneten Trichter *C* zugeführt; jedoch durch die zwischen *B* nach Art von Rosten eingeschalteten Widerstände *b* aufgehalten, so dass nur geschmolzenes Material durch die Erhitzungszone hindurch gelangen kann. An Stelle von Stäben *b* kann auch, wie dies in Fig. 140 und 141 angedeutet ist, der Widerstand die Form einer kleinen Pfanne haben. Es soll dies besonders dann zweckmässig sein, wenn es sich um die Abscheidung flüchtiger Metalle, z. B. Zink, handelt. Auch in diesem Falle verdichten sich die Metalldämpfe in dem unteren Theile des Ofens.

Von Zeit zu Zeit werden die Schmelzprodukte aus dem Raume *K* durch Oeffnen des Schiebers *F* entfernt. Sie fallen in den an das Rohr *E* durch Bügel *L* angeklemmten Tiegel *T*, mit Hülfe dessen sie nach Wiederverschluss des Schiebers *F* endlich ausgetragen werden können. Gase und Dämpfe sollen durch das Rohr *P* abgeführt werden.

Für die Abscheidung flüchtiger Metalle scheint der untere Theil des Ofens sehr unzweckmässig konstruirt zu sein.

In einem neueren Ofen von Durban & Gore (Engl. Patent Nr. 14132 von 1898) ist dasselbe Erhitzungsprinzip beibehalten, wie in dem in Band V, Seite 314 dieses Jahrbuches beschriebenen und abgebildeten Ofen. Aenderungen sind vorgenommen in dem Halter für die Kontaktblöcke des Widerstandes, welche ausserdem durch Gleitrollen gestützt werden.

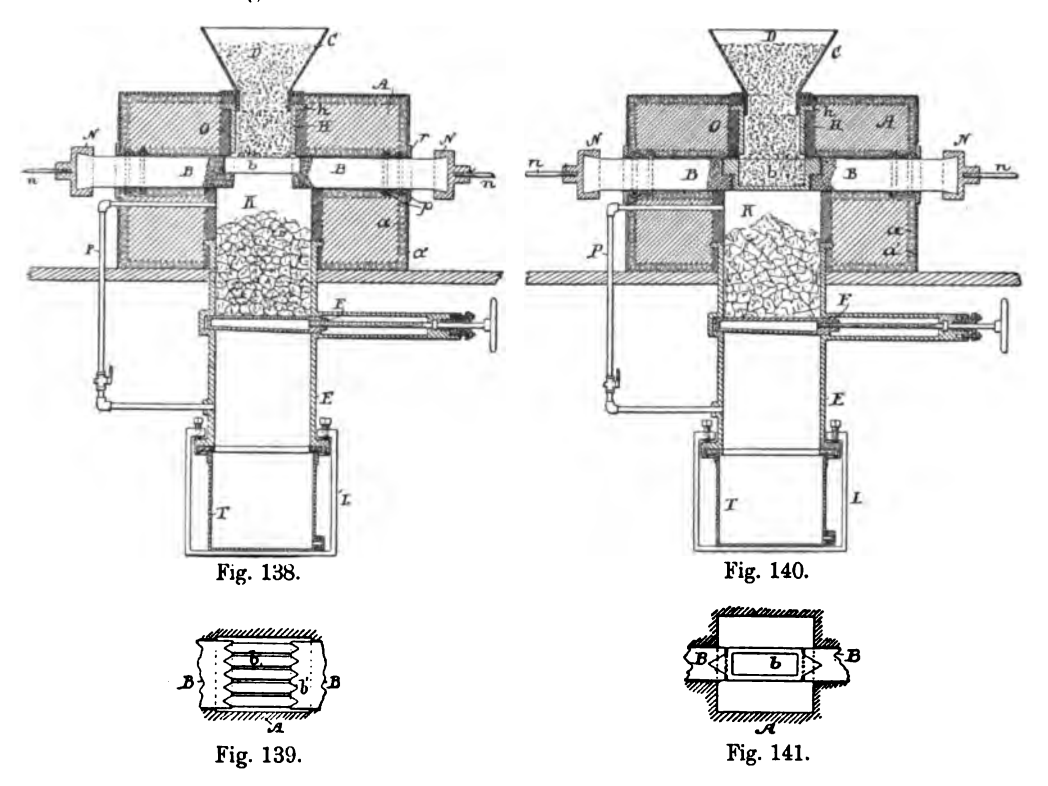


Fig. 138. Fig. 140.

Fig. 139. Fig. 141.

Ofen von Eldridge, Clark & Blum. (U. S. A P. Nr. 625252 vom 16. Mai 1899.) Eins der Hauptmerkmale dieses Ofens besteht darin, dass innerhalb des Erhitzungsraumes, welcher aus Mauerwerk aufgebaut ist, ein Ring von Kühlröhren angeordnet ist, um so einen Theil der Beschickung als Ofenauskleidung zu erhalten. Die übrigen Ofentheile enthalten so viele unpraktische, zum Theil unausführbare Ideen, dass ein näheres Eingehen auf diese Patentbeschreibung überflüssig erscheint.

In dem Ofen von Lance, de Bourgade & Schmitz (Engl. Patent Nr. 8060 von 1899) befindet sich die zu erhitzende Substanz

in einem Cylinder bezw. ringförmigen Mantel eines Doppelcylinders, während die Erhitzung selbst durch Widerstandskörper erzielt wird, welche, eingepackt in Isolirmaterial, um die Wände des Erhitzungsgefässes herum angeordnet sind.

2. Lichtbogenerhitzung.

Böhm (U. S. A. P. Nr. 630966 vom 15. August 1899) arbeitet mit eisernen Tiegeln, auf deren Boden er zu Beginn des Betriebes Carbid statt Kohle bringt. Die Tiegel ruhen auf einer schwach geneigten eisernen Platte. Nuthen im Tiegelboden und entsprechende Rippen auf der Eisenplatte sollen das Einschieben in den Ofen und das Herausnehmen des Tiegels erleichtern. Die oberen Elektroden sind in ringförmiger Anordnung in einen kupfernen (?) Halter eingesetzt. Die Einführung der Beschickung geschieht in der Mitte der Hohlelektrode.

Ein deutsches Patent von Mayer, Nr. 101131 vom 29. Mai 1898, betrifft eine Vorrichtung, welche gleichzeitig den Verschluss des Ofens durch eine Bodenplatte aus leitfähigen Materialien und den Anschluss der letzteren an die Stromleitung ermöglicht.

Wie aus Fig. 142 und 143 ersichtlich, hat die als Elektrode dienende Grundplatte *a*, die natürlich auch in Kasten- oder beliebiger Blätterform ausgeführt sein kann, an ihrer Unterseite Ansätze *b* aus Metall, welche mit konischen Bohrungen versehen sind. In diese Bohrungen passen Kupferkonusse *c*, welche auf vertikal beweglichen, vom Kniehebel *e* bethätigten Stempeln sitzen und durch biegsame Leitungsschnüre an die Stromleitung *d* angeschlossen sind.

In gelöstem Zustand setzt sich die Grundplatte *a* auf geeignete Unterstützungsflächen auf, auf welchen sie leicht in den Ofen hinein- und wieder herausbewegt werden kann, zu welchem Zwecke man vortheilhaft ein System von Rollen oder dergl. anwenden kann. Um den Anschluss der Grundplatte herzustellen, genügt es, den Griff *f* des Kniehebels *e* herab- und dadurch die Kontaktkonusse *c* emporzudrücken, welch letztere sich fest in die Ansätze *b* einsetzen und die ganze Grundplatte nach oben in den Ofenschacht pressen, indem sie gleichzeitig die elektrische Verbindung der Elektrode mit der Leitung in vorzüglicher Weise herstellen. Eine Arretirungsvorrichtung hält den Hebel in seiner unteren Lage fest. Auf gleich einfache Weise wird durch Lösung der Arretirung und Empordrücken des Handgriffes *f* die ganze Verbindung wieder gelöst und die Grundplatte auf ihre Unterstützungsflächen niedergelassen.

Selbstverständlich kann an Stelle des dargestellten Kniehebels auch irgend ein anderer Hebelmechanismus, wie beispielsweise eine Schraubenspindel, ein hydraulisch bewegter Stempel oder dergl., verwendet werden. Auch kann man die Kontaktkonusse durch ein entsprechend angeordnetes System von Kontaktbürsten, die sich federnd an die Grundplatte anpressen, ohne ähnliche Konstruktionstheile ersetzen.

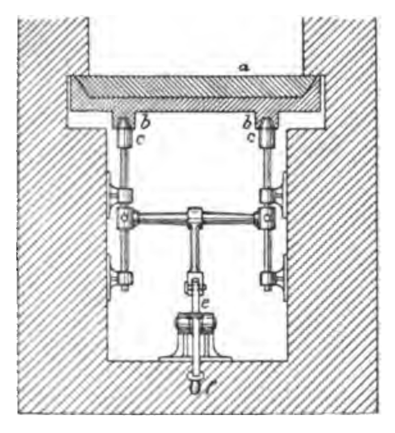


Fig. 142.

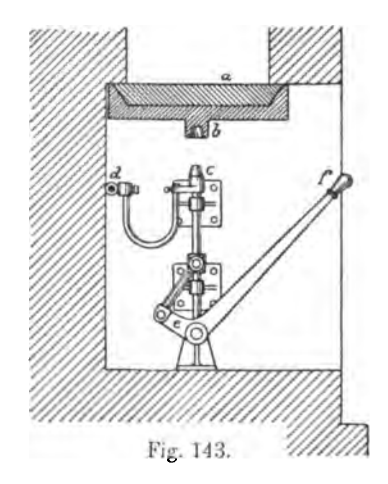


Fig. 143.

Ueber einen Ofen mit horizontal angeordnetem, drehbarem Heerde berichteten wir in Band V, Seite 323 dieses Jahrbuches. Dort wurde ein unabhängiger Lichtbogen für die Erhitzung angewendet. Wehner und Kandler wenden bei gleichartig gebautem Heerde direkte Lichtbogenerhitzung an, nutzen auch den Heerdring dadurch besser aus, dass sie drei Heizkammern über demselben anordnen. Im Uebrigen aber sind die Uebelstände des zuerst erwähnten Ofens mit dem Wehner-Kandler-Ofen keineswegs beseitigt. Eine ausführliche Beschreibung des letzteren brauchen wir daher hier nicht wiederzugeben, verweisen vielmehr auf die Patentschrift und das mit Abbildungen versehene Referat in der Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. VI, S. 258.

Bastick und Thornton's Ofenkonstruktionen (Engl. Patent Nr. 29 009 von 1897) empfehlen sich wenig wegen der komplizirten Mechanismen und der Schwerfälligkeit des ganzen Baues.

In Riant's Ofen (Engl. Pat. Nr. 27428 von 1897) dient eine schräg gelegte Elektrode als Schmelzheerd, wöhrend die andere senkrecht über dem tiefer liegenden Ende der ersteren hängt. Die Schmelze fliesst von dieser in Formen ab, welche unter dem Ofen hindurch gezogen oder geschoben werden. Bei der ganzen Bauart und der

beabsichtigten Arbeitsweise ist es unvermeidlich, dass der Halter der oberen Elektrode stark leidet, wenn man letztere nur einigermaassen ausnutzen will. Abbildung und kurze Beschreibung des Ofens finden sich in der Ztschr. f. Elektrochem. Bd. V, S. 415.

Wir berichteten in Bd. V dieses Jahrbuches (S. 329) über einen Ofen von Siemens & Halske, aus welchem die Reaktionsgase durch eine hohle Elektrode abgeführt wurden und wieder zur Heizung des Ofens in der Nähe der elektrischen Schmelzzone Verwendung fanden. Die Heizung eines elektrischen Ofens von aussen gerade an dieser Stelle erscheint uns, wie schon mehrfach näher ausgeführt worden ist, unzweckmässig. Nach einem neueren Patente (D. R.-Pat. Nr. 106049 vom 7. Febr. 1899) ist die Heizung mit den Abgasen des Ofens nun durch die Erfinder selbst an eine andere Stelle verlegt. Auch hier erscheint uns eine Heizung wenig zweckmässig, besonders da man ohne Schwierigkeit die Abgase des Ofens staubfrei erhalten und ihres hohen Kohlenoxydgehaltes wegen direkt zum Betriebe von Gasmotoren verwenden kann. Der Schwerpunkt der Patentschrift liegt allerdings auch nicht in dieser Heizung, sondern in einer Vorrichtuug zum Austragen der Ofenprodukte. Bezeichnet in Fig. 144 *n* den Ofenschacht, *r* die Beschickung, *x* die unteren Kohlenelektroden und *k* die hohle Elektrode, so werden die in der Lichtbogenzone entstehenden Gase durch den Hohlraum *o* der Elektrode *k* und ein Eisenrohr *p* zunächst dem Staubfänger *z* zugeführt. Aus letzterem führen die Rohre *i* und *h* nach der Vorwärmekammer *a*. In die Oeffnung *f* der letzteren wird das zum Schornstein führende Abzugsrohr eingesetzt.

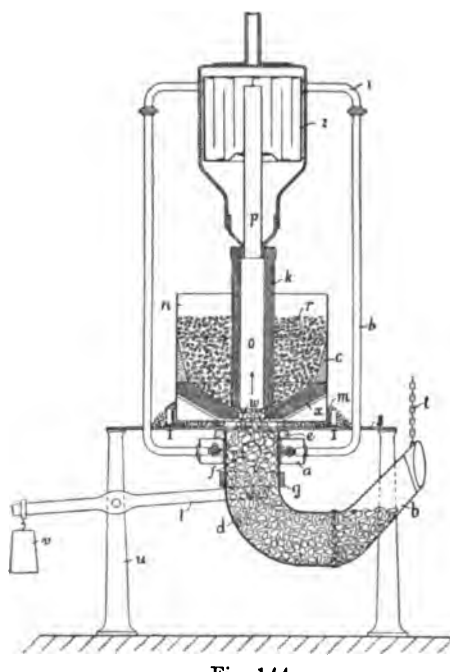


Fig. 144.

Gemäss der vorliegenden Erfindung ist nun unterhalb der Abstichöffnung *w* ein mittelst eines mit pulverförmigem Material angefüllten Ringes *e* abgedichtetes Knierohr *d* angebracht, an welches sich

ein an einer Kette *t* hängender Schlauch *b* beweglich anschliesst. An einen am Knierohr angebrachten Bund *g* greift eine Hebevorrichtung *l* an, welche durch ein Gegengewicht *v* das Knierohr nach oben hält.

Bei Beginn der Schmelzoperation wird der Schlauch *b* ganz gehoben und das Knierohr *d* mit dem im Ofen zu behandelnden Material gefüllt, worauf mit dem Schmelzen begonnen wird.

Sobald sich eine gewisse Menge des Schmelzproduktes in der Abstichöffnung gebildet hat, wobei stets auch eine gewisse Menge des im Ofen vorhandenen Materials in die Abstichöffnung herunterfällt, wird der Schlauch etwas gesenkt, so dass das Material im Knierohr um eine kleine Strecke hinunterrutscht. Diese Operation wird in regelmässigen Zwischenräumen wiederholt, so oft sich in der Abstichöffnung die entsprechende Menge des Produktes gebildet hat; der Schlauch wird in Folge dessen immer tiefer gesenkt, bis er eine beinahe horizontale Lage einnimmt; dann wird das Material aus dem Schlauch herausgeschaufelt und der Schlauch wieder in die Höhe gezogen.

Wird statt des Asbestschlauches eine Klappe angewendet, so wird dieselbe von Zeit zu Zeit geöffnet und ein Theil des im Knierohr befindlichen Materials mit Schmelzprodukt entfernt.

Auf diese Weise bleibt das Knierohr stets mit Material und Schmelzprodukt gefüllt; das Schmelzprodukt wird in regelmässiger Weise aus dem Ofen entfernt, wandert ganz langsam, im Verlauf von mehreren Stunden, durch das Knierohr, wobei es stets von dem zu behandelnden Material umgeben ist, und wird schliesslich in beinahe erkaltetem Zustande aus dem Ofen entfernt, wobei eine erhebliche Oxydation nicht mehr eintreten kann.

Wenn also ein regelmässiger Betrieb unterhalten wird, so tritt nie Luft zu dem elektrischen Lichtbogen und nie eine Flamme nach aussen, während die im Lichtbogen gebildeten Gase durch das Kohlenrohr abgeführt werden.

Hierzu kommt noch der Vortheil, dass das Schmelzprodukt bis zu seiner Erkaltung von dem Material, aus welchem es hergestellt wurde, umhüllt bleibt und hierbei in manchen Fällen, so z. B. bei der Herstellung von Calciumcarbid, sich noch erheblich mehr Schmelzprodukt bildet.

Dieser Vortheil soll noch mehr hervortreten, wenn man das im Lichtbogen gebildete brennbare Gas, namentlich Kohlenoxyd, zur Vorwärmung des obersten Theiles des Knierohres benutzt.

Um das Zufrieren der Abstichöffnung zu verhindern, was z. B. bei Calciumcarbid bei unregelmässigem Betrieb oder bei kleinen

Carbidöfen im Anfang des Betriebes vorkommen kann, wird die beschriebene Hebevorrichtung *l* angebracht, durch welche jederzeit das Knierohr gesenkt und die Abstichöffnung zum Zwecke der Entfernung des gefrorenen Produktes freigelegt werden kann.

Dieses Oeffnen des Abstichloches braucht bei regelmässigem Betrieb bei grösseren Oefen gar nicht, bei kleineren nur im Anfang zu geschehen, bildet also eine Ausnahme.

Der Betrieb ist also ein kontinuirlicher mit völligem Luftabschluss, mit langsamem Erkalten des Schmelzproduktes und mit guter Ausnutzung der Wärme des Lichtbogens.

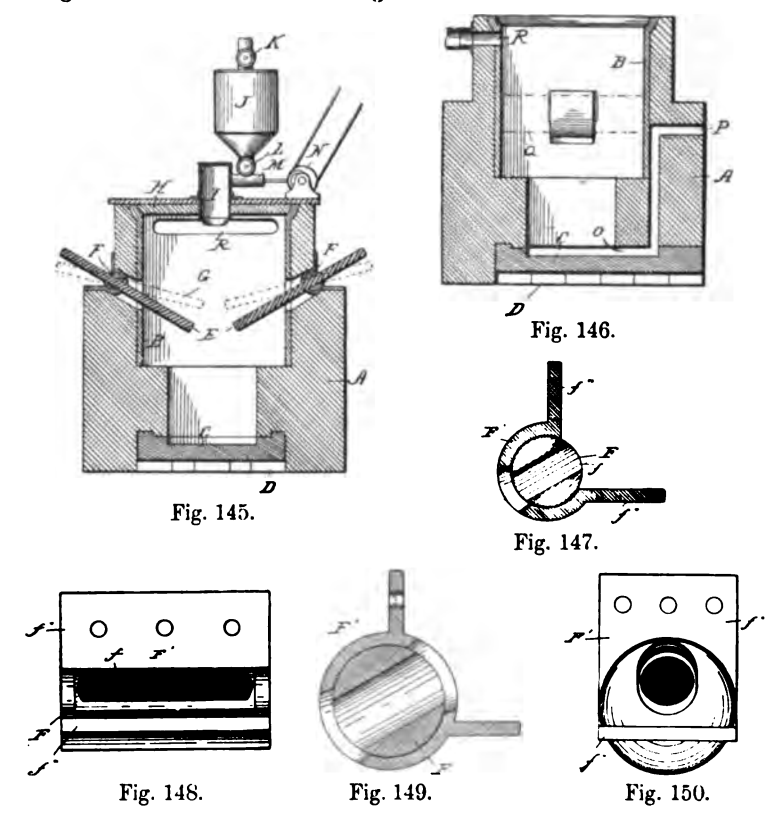


Fig. 145. Fig. 146. Fig. 147. Fig. 148. Fig. 149. Fig. 150.

In der Ofenkonstruktion von Van Denbergh (U. S. A. P. Nr. 628 373 vom 4. Juli 1899, angemeldet am 15. Januar 1896) ist das Hauptgewicht auf die Elektrodenhalter gelegt. Die übrigen Ofentheile bieten wenig Bemerkenswerthes. Ein einfacher Schachtofen *A* aus gewöhnlichem Mauerwerk, dessen Erhitzungskammer mit einem feuerbeständigeren Materiale *B* ausgekleidet ist, verjüngt sich in dem unteren Theile und wird durch einen nach Wegnahme der Steine *D*

auswechselbaren Heerd *C* zugestellt. Die Elektroden *E* stecken in nach aussen kugelförmig oder zylindrisch abgedrehten Lagern *F*, welche ihrerseits wieder in die mit Flanschen *f* versehenen Lageschalen F^1 eingelegt sind. Die Fig. 147—150 stellen diese Mechanismen wohl klar genug dar, um eine nähere Beschreibung überflüssig zu machen. Der Ofen wird durch einen Deckel *H* verschlossen, durch dessen Mitte ein Beschickungstrichter *I* eingelassen ist. Die Beschickung selbst wird diesem Trichter von einem Sammelbehälter *J* welcher nach Bedarf bei *L* und *K* verschlossen werden kann, unter Vermittelung des Exzentergetriebes *M*, *N* so zugeführt, dass die Beschickung unter Vermeidung von Luftzutritt in den Ofen einfällt. Die Abgase entweichen durch den Kanal *R*; der Abfluss der geschmolzenen Massen soll bei *O* durch den Stich *P* erfolgen.

In dem elektrischen Ofen von Wilson, Muma, Unger, Schneckloth, Brosius und Kuchel (D. R. P. Nr. 103587 vom 29. März 1898) soll die zu Stäben gepresste Beschickung, z. B. ein Kalkkohlegemisch, durch schräg gegen einander angeordnete zylindrische Rohre so in die Lichtbogenzone eingeführt werden, dass sich die genannten Stäbe ungefähr in dem Schnittpunkte der Zuführungsrichtung stets gegenseitig berühren und so gegenseitig stützen, so dass ein selbstthätiges Nachgleiten der Beschickung in dem Maasse stattfindet, wie an der Berührungsstelle Material abschmilzt. Eine der Ausführungsformen für den Apparat ist in Fig. 151, welche kaum einer weiteren Erklärung bedarf, abgebildet.

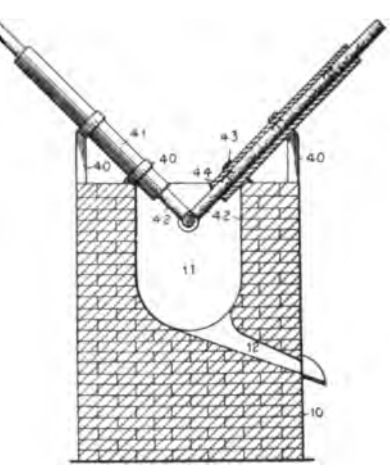


Fig. 151.

Becker will nach dem D. R. P. Nr. 101176 vom 18. Januar 1899 die Glasschmelzöfen elektrisch heizen, indem er den Glassatz auf terrassenförmig geformte Gerinne aufgiebt, über welchen Lichtbogenpole angeordnet sind, so dass der Glassatz von diesen Gerinnen aus in die Läuterungswannen fliesst. Letztere sind in einem Ofen so angeordnet, dass zwischen den Wandungen der Wannen und der Seitenwandung des Ofens noch Hohlräume bleiben, welche ebenfalls durch Lichtbogen geheizt werden sollen. Die Patentschrift und ein Referat derselben in der Zeitschrift für Elektrochemie Bd. V, S. 417

enthalten einige Ausführungsformen derartiger Oefen abgebildet und näher beschrieben.

Eine englische Patentschrift 1819 von 1898 von Kelly & Roantree betrifft einen Ofen, welchem ohne Zweifel jede Neuheit abgeht. An dem oberen Ende eines schräg gebauten Schmelzheerdes liegen zwei Elektroden, zwischen denen sich ein Lichtbogen bilden soll, während die in Stäbe gepresste Beschickung rechtwinklig zu der Richtung der Elektroden in die Lichtbogenzone so eingeführt wird, dass die entstehende Schmelze über den geneigten Heerd abfliesst.

Sebillot will mit einer auch in Deutschland patentirten (D. R. P. Nr. 104108 vom 19. Oktober 1898) Ofenkonstruktion den Verbrauch an elektrischer Energie dadurch herabmindern, dass er die in einem mittleren Schachte niedergehende Beschickung durch Feuerungen vorwärmt, welche den Mittelschacht umgeben.

Einen ausführlichen Bericht über die Anwendung des elektrischen Schweissens nach den Verfahren von Bernardos & Slavinoff erstattete Hefter an die Association des Ingénieurs Électriciens zu Lüttich. Eine deutsche Uebersetzung des Berichtes enthält die Zeitschrift für Elektrochemie in Bd. VI, S. 288.

Deutsche Patente.

Société des Carbures Métalliques, elektrischer Ofen. Nr. 101832 von 1897.

Siemens & Halske, Aktiengesellschaft, Verfahren zum reduzirenden Schmelzen. Nr. 102241 von 1898.

Minck, mit Absaugung der Gase arbeitender Tiegelofen. Nr. 103119 von 1897.

Borchers, Verfahren zum Erhitzen von Substanzen. Nr. 103148 von 1898.

Wilson, Muma, Unger, Schneckloth, Brosius und Kuchel, elektrischer Schmelzofen, insbesondere zur Darstellung von Calciumcarbid. Nr. 103587 von 1898.

Borchers, Verfahren zur Ausführung elektrischer Schmelzprozesse, bei denen Kohlenstoff an der Umsetzung theilnimmt. Nr. 104954 von 1898.

Kaufmann, Verfahren zur Herstellung von mit Metalloxydüberzug versehenen Glühkörpern für elektrische Glühlampen. Nr. 105293 von 1898.

Beutner, elektrisch beheizter Vergaser für flüssige Brennstoffe. Nr. 105408 von 1898.

Correa y Aguirre, Flammofen. Nr. 106047 von 1898.

Siemens & Halske, Aktiengesellschaft, Abstichvorrichtung für elektrische Oefen. Nr. 106049 von 1899.

Lance, de Bourgade und Schmitz, elektrisch geheizter Ofen zur Erwärmung von Gasen. Nr. 107506 von 1898.

Nernst, Vorrichtung zum Erhitzen Nernst'scher Glühkörper. Nr. 107533 von 1897.

Electric Reduction Company Limited, Verfahren zum Schmelzen und zur Ausführung chemischer Prozesse mittels elektrischer Widerstandserhitzung. Nr. 107736 von 1898.

Scharf, elektrischer Glühkörper. Nr. 108540 von 1898.

Nernst, Verfahren zur Erzeugung von elektrischem Glühlicht. Nr. 104872 von 1897.

Englische Patente.

Maxim, Verfahren und Apparat zum elektrothermischen Erhitzen von Substanzen, besonders zur Herstellung von Calciumcarbid und anderen Carbiden, sowie zur Reduktion von Erzen. Nr. 4075 von 1898.

Volta, Société anonyme Suisse de l'industrie électrochimique, Ofen. Nr. 7569 von 1898.

Baumann, Tiegelofen. Nr. 26646 von 1898.

Becker und Schreyer, Verfahren und Ofen zum ununterbrochenen Schmelzen von Glas. Nr. 6944 von 1898.

Borchers, Verfahren und Apparat zur Nutzbarmachung der Abgase und Abhitze elektrischer Oefen. Nr. 3735 von 1899.

Cartland, Schmelzofen. Nr. 12003 von 1898.

Linotype Cd., Place & Barr, elektrisches Schmelzgefäss Nr. 2904 von 1898.

Aluminium-Industrie, Aktiengesellschaft, Isolierkörper für elektrische Oefen. Nr. 12268 von 1898.

Lange, de Bourgade & Schmitz, Ofen. Nr. 8060 von 1899.

Lyon, Erhitzer. Nr. 16595 von 1898.

Phillips & Bray, Ofen. Nr. 26214 von 1898.

Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft, elektrische Widerstände und Heizkörper aus Metalloxyden. Nr. 16140 von 1899.

Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft, elektrische Lampen mit Glühkörpern aus elektrolytischen Leitern. Nr. 17707 und 20720 von 1899.

Amerikanische Patente.
Von 1899.

Burton, elektrolytischer Apparat zur Verarbeitung von Metallen und Erzen. Nr. 616891.

Bovy, elektrischer Ofen. Nr. 618391.

Parker, Erhitzer. Nr. 620720.

Gold, Erhitzer. Nr. 621604.

Rousseau, Metallschmelzofen. Nr. 621715.

Eldridge, Clark und Blum, Ofen. Nr. 625252.

Van Denbergh, Ofen. Nr. 628373.

Bentley, elektrisches Erhitzen von Metallen. Nr. 628429.

Faulkner, Ofen. Nr. 628782.

Böhm, Carbidofen. Nr. 630966.

Gold, Erhitzer. Nr. 639725.

Lundell, Erhitzer. Nr. 640143.

Metalloide.

Brom.

Nach der deutschen Patentschrift Nr. 103644 vom 23. Mai 1897 will Kossuth Endlaugen der Chlorkaliumfabriken mit 40 Volumprozent Chlormagnesium, 0,5 bis 1 % Chlornatrium, 0,5 bis 1 % Chlorkalium, 2 bis 4 % schwefelsaurer Magnesia, 0,2 bis 0,2 % Brom ohne Anwendung von Diaphragmen so elektrolysiren, dass alles Brom frei wird, ohne sich zu Bromsauerstoffsalzen umzusetzen. Der Grund, weshalb das Brom sich nicht umsetzt, ist der, dass als Base Magnesiumhydroxyd gebildet wird, welches, an und für sich eine

schwache Base, in der Lauge fast unlöslich ist und, leichter als die Lauge, deren spezifisches Gewicht 1,34 beträgt, auf letzterer sich als Schaum sammelt.

Die Zersetzung der Lauge kann demnach in ähnlichen Apparaten erfolgen, wie sie seither zur Darstellung von Bleichflüssigkeiten in Anwendung sind. Während bei letzteren jedoch eine Umsetzung zu Halogensauerstoffsalzen erfolgt, bleibt hier das Brom im freien Zustande gelöst in der Lauge.

Der an der Kathode auftretende Wasserstoff entweicht aus dem offenen Zersetzungsapparat ins Freie. Das freigemachte Chlor setzt sich zum grössten Theil mit dem in der Lampe noch nicht zersetzten Brommagnesium unter Freiwerden von Brom zu Chlormagnesium um. Das freigemachte Brom bleibt in der Lauge gelöst und wird dann in einem besonderen Destillationsapparat durch Destillation gewonnen oder kann auf irgend eine andere Weise, z. B. einen Luftstrom, gleichfalls in einem besonderen Apparat von der Lauge getrennt werden.

Der Zersetzungsapparat hatte folgende Einrichtung: In einem wasserdichten, offenen Holzkasten, innen 2 m lang, 0,73 m breit und 0,5 m tief, wurden Kohlenelektroden eingebaut. Die Elektrodenwände waren 70 cm breit, 25 cm hoch und 1,8 cm dick. Die Wände bestanden aus einzelnen Stücken, welche dicht ohne eine andere Verbindung aneinander gestellt waren. Nur die Theile der ersten und letzten Elektrodenwand waren, untereinander elektrisch gut leitend, oben durch Metall verbunden, und es wurde die eine dieser Wände mit dem positiven, die andere mit dem negativen Pol der Elektrizitätsquelle verbunden. Die einzelnen Elektrodenwände wirkten demnach nach dem Prinzip des sogen. Mittelschalters, indem die eine Seite einer Elektrodenwand die Eigenschaften einer Kathode und die andere diejenigen einer Anode zeigte. Die Elektrodenwände hatten einen Abstand von 13 mm und waren im Interesse einer vollständigen Cirkulation der Lauge alternirend an je eine Seitenwand des Kastens angelehnt, so dass zwischen ihr und der anderen Seitenwand ein Spielraum von 3 cm blieb.

Die zu zersetzende Lauge fliesst, ihren Weg zwischen den einzelnen Elektrodenwänden hindurch nehmend, durch den Kasten zunächst in einen Behälter, in welchem sie sich vollständig klärt von dem Magnesiumhydroxydschaum, um dann je nach Bedarf in die Destillationsgefässe abgelassen zu werden.

Die Zersetzung erfolgt zweckmässig mit einer Spannung von 3 bis 3,5 Volt, so dass, wie im Versuchsfall, bei 30 hintereinander

geschalteten Eletrodenwänden mindestens $3 \times 30 = 90$ Volt Spannung angewendet wurden. Bei dieser Spannung betrug die Stromausbeute, bezogen auf frei gemachtes Brom, 50% der theoretischen, während sie bei der Anwendung geringerer Spannung bedeutend weniger betrug. Erforderlich ist es, dieser Leistung des Stromes entsprechend, die Menge der Lauge, welche den Zersetzungsapparat durchfliesst, zu bemessen. Wenn zu viel Lauge durchfliesst, wird nicht genügend Brom freigemacht, beim Durchfliessen zu geringer Laugenmengen entstehen Bromverluste durch Bildung von Bromaten.

Von der Temperatur der zu zersetzenden Lauge war der Erfolg unabhängig, da innerhalb der Grenzen von 16 bis 75° C. gleiche Ampèrestunden gleiche Mengen Brom lieferten, nämlich eine Ampèrestunde 1,5 g. Bei einer Lauge von 60° C. Wärme war die Stromstärke und somit auch die Stromdichte etwa doppelt so gross als bei Lauge von 20° C. Wärme. Es geht daraus hervor, dass der Erfolg innerhalb dieser Grenzen auch von der Stromdichte unabhängig ist.

Die Stromstärke betrug bei 20° C. 60 bis 65 Ampère und die Elektrodenfläche 17,5 qdm.

Zweckmässig erfolgt die Elektrolyse bei diesem Verfahren unter Anwendung von heisser Lauge, da in diesem Falle die Wärme der abdestillirten Lauge benutzt werden kann, die ursprüngliche Lauge, bevor sie zur Elektrolyse gelangt, vorzuwärmen. Es wird dadurch eine wesentliche Ersparniss an Wärme bei der Destillation erzielt.

Die Verluste an Brom durch Verdunstung sind hierbei so gering, dass sie nicht messbar waren, obwohl der Siedepunkt des Broms bei etwa 61° C. liegt. Das Verfahren ist selbstverständlich ein ununterbrochenes, indem die zu zersetzende Lauge gleichmässig den Zersetzungskasten unter gleichmässigen Spannungs- und Stromverhältnissen durchfliesst. Es ist so möglich, sofort ein ziemlich chlorfreies Produkt zu erzielen. Das erhaltene Brom hatte nur 0,4% Chlor.

Fluor.

Moissan hat seinen im Jahre 1891 (Ann. de chim. et de phys. 6, **24**, 279) beschriebenen Apparat, in welchem zur Kondensation des Fluors ein U-Rohr aus Platin angewandt wurde, dahin abgeändert, dass er Platin mit Erfolg durch Kupfer ersetzte.

Das Kupfer überzieht sich nach kurzer Zeit mit Fluorkupfer, das sich in der konzentrirten Fluorwasserstoffsäure nicht löst und deshalb schützend wirkt. Für die Elektroden wurde nach wie vor Platin benutzt, Kupfer als Elektroden ergab durch oben erwähnten Fluorsalzüberzug bald Stromschwächung. Mit 50 Volt und 15 Ampère

erhielt Verfasser pro Stunde 5 Liter Flurogas, wenn 6 bis 10 Minuten elektrolysirt wurde. Bei 20 Ampèrestunden erhielt er 8 Liter, aber dann konnte er wegen der Erwärmung des Gemisches nicht so lange arbeiten, da sonst Fluorwasserstoff mit überdestillirte. Die Anwendung dieses Apparates liefert während mehrerer Stunden einen regelmässigen Gasstrom.

Sauerstoff. — Ozon.

Während der letzten Jahre ging das Bestreben der Konstrukteure von Apparaten zur Ozonerzeugung dahin, den Ozongehalt durch

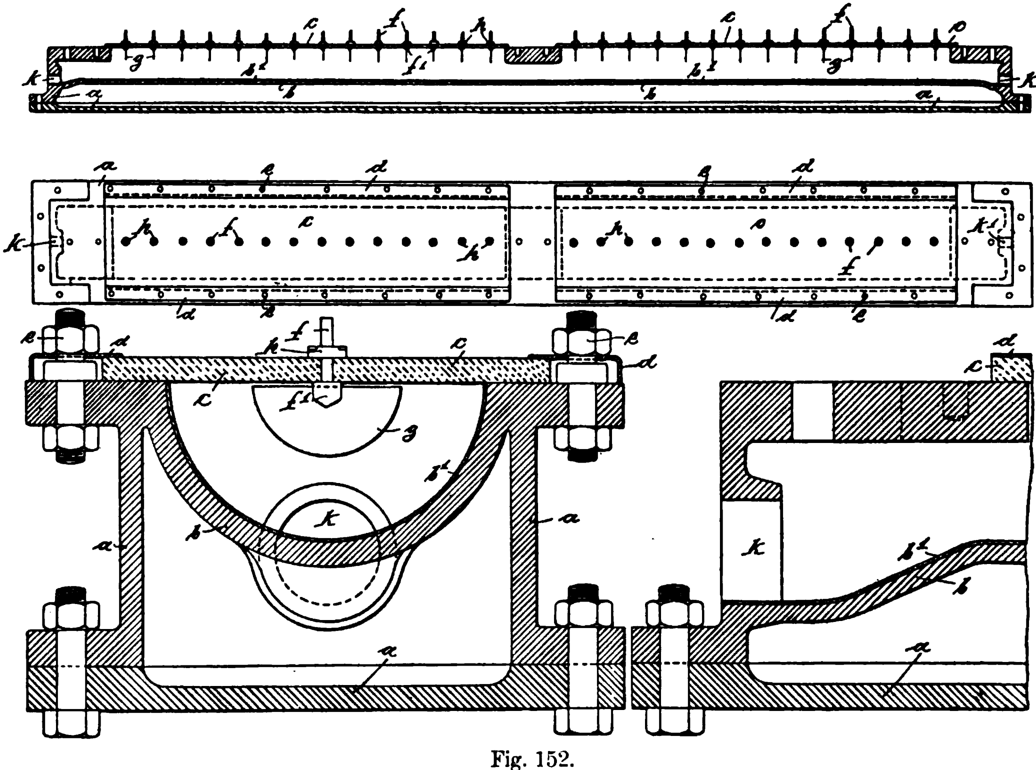


Fig. 152.

abwechselndes Hindurchschicken des Gases durch die Entladungszonen und Abkühlen anzureichern.

Tyndall hält dieses Verfahren für zu kostspielig, da er ein ozonreiches Gas in einem ausgedehnten aber gleichmässig dichten Entladungsfelde auch ohne Kühlung erhält. Ein Metallkasten *a* trägt den dünn mit Emaille *b'* belegten Metallhalbcylinder *b*, welcher mit Glasplatten *c*, gehalten durch die federnden Winkelbleche *d* und Schrauben *e*, bedeckt ist.

Während *b* eine der Elektroden bildet, sind als Gegenelektroden halbkreisförmige Metallbleche *g* an Klemmen *f'* und Schraufen *f* am Deckel aufgehängt. Während nun das bei *k* eintretende und bei k^1 austretende Gas den Apparat durchströmt, lässt man von *g* nach *b* möglichst gleichmässige dunkle Entladungen übergehen.

Tellur.

Aus den Raffinationsschlacken des Anodenschlammes der Baltimore Electric Refining Company hat Lenher beträchtliche Mengen von Tellur abgeschieden uud dabei zahlreiche Methoden zur Gewinnung dieser Substanz untersucht. Aus dem Oxyde das Tellur durch Reduktionsmittel, wie Magnesium und Aluminium, niederzuschlagen, misslang wegen der stürmischen Reaktion mit Magnesium einerseits, und wegen der unvermeidlichen Bildung von Aluminiumtellurit neben freiem Tellur. Sehr gute Resultate wurden jedoch erzielt, wenn alkalische Tellurlösungen mit Traubenzucker und anderen reduzirend wirkenden Zuckerarten behandelt wurden. Es liess sich das auf diese Weise erhaltene Pulver leicht zusammenschmelzen, so dass dem American Inst. of Mining Engineering ein Barren von etwa 2 kg geschmolzenen Tellurs vorgelegt werden konnte. (Engineering and Mining Journal 1899, Bd. 67, S. 743.)

Phosphor.

Die deutsche Patentschrift Nr. 106498 vom 10. April 1898 beschäftigte sich mit einer mit elektrischem Ofen arbeitenden Anlage zur Phosphorgewinnung der Compagnie Electrique du Phosphore, Billaudot & Cie. Die grössten Schwierigkeiten bei der Phosphorgewinnung liegen nach Ansicht der Erfinder in der Kondensation der Phosphordämpfe. Dieselben verlassen den Ofen mit einer in der Nähe von Weissgluth liegenden Temperatur, so dass bei ihrem Zusammentritt mit Wasser, wie dies bei den bisherigen Kondensationsanlagen geschieht, lebhafte Reaktionen entstehen, deren Ergebniss die Bildung von Phosphorwasserstoffen und anderen Phosphorverbindungen ist, ganz abgesehen davon, dass den Phosphordämpfen selbst schon flüchtige, aus dem Ofen stammende Phosphorverbindungen beigemischt sind, deren Verluste sich kaum vermeiden lassen. Die plötzliche Abkühlung des sehr unreinen und heissen Gasgemisches liefert ausserdem einen entsprechend geringwerthigen Rohphosphor. Alle diese Uebelstände sollen durch trockne Kondensation der Phosphordämpfe beseitigt werden, wonach sich die Arbeitsweise nun wie folgt gestalten soll: Die zu verarbeitenden Substanzen werden in dem nach der Zeichnung als Beispiel gewählten elektrischen

Ofen *F* durch den oberen Theil eingeführt, unter der Einwirkung des elektrischen Lichtbogens entwickeln sich die Phosphordämpfe mit Kohlenoxyd vermischt. Die verschiedenen, mitfortgerissenen festen Substanzen setzen sich oben in dem Ofen ab, und die, welche sich in dem Entwickelungsrohr *a* niederschlagen und eine Verstopfung hervorrufen können, werden von Zeit zu Zeit durch die Bewegung des Flügelgewichtes b^1 beseitigt, welches durch eine am äusseren Ende auf der verlängerten Achse der Trommel *b* angebrachte Vorrichtung bethätigt wird.

Die Phosphordämpfe und die Gase nehmen ihren Weg durch die im Rohr *D* befindliche und geöffnete Verschlussvorrichtung *c* und vertheilen sich in die senkrechten Rohre *T*, um sich von Neuem in dem Rohr *E* zu vereinigen und von da zur ebenfalls offenen Verschlussvorrichtung *g* zu gelangen; auf diesem Wege kondensirt sich der Phosphordampf durch Abkühlung, und die mehr oder weniger feinen Tröpfchen, mit festen mitgerissenen Substanzen verunreinigt, setzen sich an den Wänden des Kondensators in flüssigem Zustande ab, denn diese Wände haben eine Temperatur über 50°. Das mehr oder weniger flüssige Gemisch fliesst nach dem Verschlussorgan *h*; da die Konsistenz von diesem Gemisch von Phosphor und fremden Substanzen einen solchen Grad erreichen könnte, dass die Bewegung schwierig wird, so hilft man von Zeit zu Zeit nach, indem man Kohlenoxyd durch die Verbindungsröhren *t* unter Druck schnell hindurchtreibt.

Die von dem grössten Theil des Phosphordampfes und den festen Substanzen befreiten Gase (beinahe ausschliesslich Kohlenoxyd) enthalten noch eine Menge feiner Phosphortheilchen suspendirt und durchstreichen die geöffnete Klappe *g*, die nach den Thürmen *G* führt, wo sie auf einer grossen Fläche mit einer Lösung eines Kupfer- oder anderen Salzes in Berührung kommen, welche die letzten Spuren von Phosphor unter Bildung einer Phosphorkupferverbindung wegnehmen, die ein industrielles Produkt bildet. Beim Austritt aus den Thürmen *G* werden die Gase, ausschliesslich Kohlenoxyd, nach dem Abzug *C* geleitet, oder vermittels eines Saugers *A* in die verschiedenen Heizapparate zur Verbrennung des Kohlenoxydes geschickt, die bei dem beschriebenen Apparat zur Verwendung kommen, oder werden mittels des Kompressors *B* in einen Behälter *R* gedrückt, der an die Hauptrohranordnung *K* angeschlossen ist und es ermöglicht, Gasströme durch den Kondensator zu leiten, wie bereits erwähnt.

Der kondensirte Phosphor, mit fremden Bestandtheilen gemischt, fliesst in das Rohr *D* und gelangt durch die offene Klappe *h*

in die Vertheilungskammer. Von hier leitet man das Gemisch in die eine oder andere Destillationsvorlage H, indem man die entsprechende Klappe x öffnet. Um dies Anfüllen des Behälters H zu erleichtern, bewegt man von Zeit zu Zeit ein gerippt-cylindrisches Gewicht mittels einer in der Kammer i angeordneten Vorrichtung p, ähnlich der Vorrichtung b des Rohres a, in der Weise, wie beim

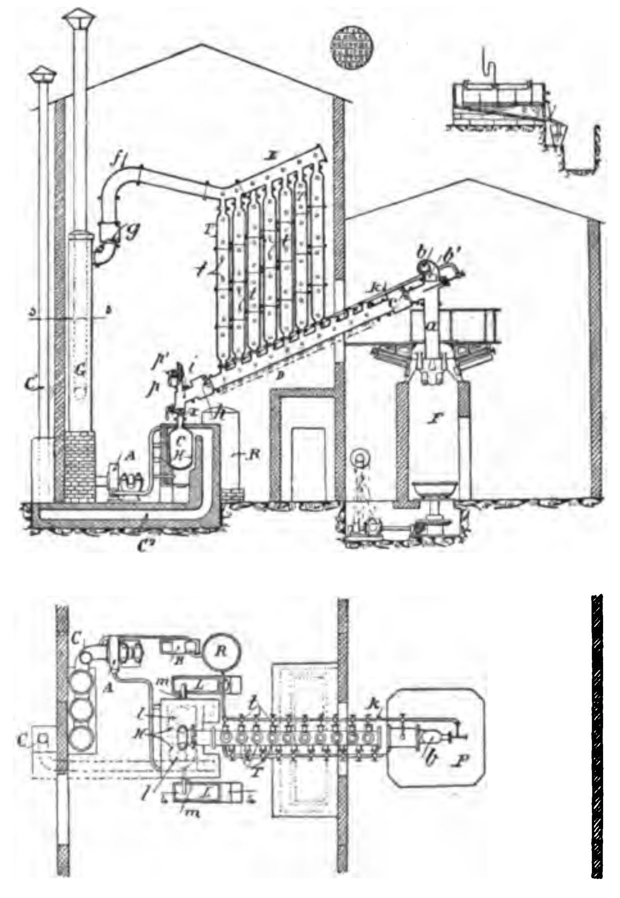


Fig. 153.

Ofen F. Die Bewegung des Gewichtes vollzieht sich mittels Flügel oder Kurbel p^1.

Ist der erste Behälter genügend gefüllt, so schliesst man die entsprechende Klappe und leitet das kondensirte Gemisch in den Behälter H, indem man in gleicher Weise operirt. Während sich der zweite Behälter füllt, kommt man zur Destillation des ersten. Hierzu zündet man die Kohlenoxydbrenner, welche unter dem Be-

hälter aufgestellt sind, an; die Verbrennungsgase cirkuliren um den Behälter und ermöglichen eine genügende Temperaturerhöhung für Phosphordestillation. Die Gase gehen endlich durch die Heizkanäle C^2 und den Kamin C^1.

Man erleichtert den Austritt des Phosphordampfes mittels eines schwachen Kohlenoxyd- oder, wenn nöthig, Kohlensäurestromes.

Der destillirte Phosphor wird in dem Kasten *L* unter Wasser wiedergewonnen, der eine dem Schmelzpunkt des Phosphors entsprechende Temperatur hat. Der im Kasten gewonnene Phosphor wird, wenn nöthig, filtrirt, um geringe Mengen von rothem Phosphor, die sich gebildet, zu isoliren; er ist dann zum Formen und Verpacken fertig. Das bei der Destillation erhaltene Gemisch besteht aus Phosphor, der allein destillirbar ist, und den festen Bestandtheilen, die in dem Behälter zurückbleiben. Man entfernt diese festen Bestandtheile durch ein Mannloch, das sich in dem Destillationsbehälter *H* befindet.

Zum kontinuirlichen Betrieb wird das in dem zweiten Behälter erhaltene Produkt in derselben Weise destillirt und der aus dem Kondensator kommende Phosphor in den freigewordenen Behälter geleitet.

Die Operation wird nur unterbrochen während der zum Ausräumen des Ofens nöthigen Zeit, wobei die Klappen *gch* geschlossen sein müssen.

Kohlenstoff. — Graphit.

Ueber Graphit hielt E. G. Acheson vor dem Franklin-Institut am 15. März 1899 einen Vortrag (Journ. Franklin-Inst. 1899, Bd. 147, S. 475), in welchem er auf die Geschichte, das Vorkommen, den Verbrauch, die bekannten Darstellungsmethoden und die Theorie der Bildung des Graphites einging. Wir geben das Wesentliche des Inhaltes dieses Vortrages wieder, schicken aber gleich voraus, dass er in manchen Punkten der Berichtigung bedarf.

Die geschichtlichen Angaben enthalten nichts Neues; sie sind auch wohl einem der chemischen Handwörterbücher entnommen. Auf das Vorkommen des Graphites eingehend, giebt er die folgenden, wahrscheinlich dem bekannten Jahrbuche Mineral-Industrie entnommenen statistischen Zahlen an:

1890	73751	Tonnen,
1891	57220	„
1892	54280	„
1893	55810	„
1894	46951	„
1895	53955	„

Hiernach beträgt die durchschnittliche Jahresproduktion aller Graphit liefernden Länder 56994 Tonnen. An der Graphitproduktion nahmen theil Oesterreich, Ceylon, Deutschland, Italien, Vereinigte Staaten, Canada, Japan, Indien, Russland, Grossbritannien und Spanien. Diese Länder sind nach ihren Produktionsmengen geordnet, so dass Oesterreich also der grösste Produzent ist. Bemerkenswerth ist die Angabe Achesons, dass die Hauptverunreinigung im Graphit Eisen sein soll, was übrigens durchaus nicht zutrifft, es soll sich darauf auch die veraltete Ansicht stützen, dass der Graphit eine Kohlenstoffeisenverbindung sei. Bezüglich der Verwendung nennt der Vortragende folgende Fabrikationen, Arbeiten und Gegenstände, für welche Graphit verlangt wird: Bleistift, Tiegel, Ofenschwärze, Formen im Metallguss, Farben, Dynamobürsten, Schmiermittel, Elektroden, Galvanotechnik. Für die meisten dieser Zwecke ist der natürliche, aufbereitete Graphit rein genug. Für weitere Reinigung soll ein Verfahren von Brodie sich in Anwendung befinden. (Wo?) Dasselbe besteht in Zerkleinerung, nasser Aufbereitung, Digeriren mit einer Mischung von einem Theil Kaliumchlorat und zwei Theilen konzentrirter Schwefelsäure einige Stunden lang auf einem Wasserbade, wonach ein gründliches Auswaschen und sich anschliessendes Rösten folgt. Bei Gegenwart von Kieselsäure schliesst sich noch eine Behandlung mit Fluorwasserstoff an.

Zu den Methoden der Darstellung des Graphites übergehend, spricht er seine Verwunderung aus, dass bei den vielen Reaktionen, an welchen man Kohlenstoff theilnehmen lässt, bisher noch nicht der Weg aufgefunden worden sei, welchem der natürliche Graphit seine Entstehung verdankt. Auf Grund der Angaben Muirs in Watts Dictionary of Chemistry (1890) erwähnt er nun folgende Methoden der Darstellung des Graphites als bekannt:

1. Erhitzen von Holzkohle mit geschmolzenem Eisen, Lösen des abgekühlten und erstarrten Eisens in Salzsäure oder Salpetersäure.

2. Durch langsame Zersetzung von Cyanwasserstoffsäure und Kochen des Produktes mit Salpetersäure.

3. Durch Verdampfen der Mutterlaugen von der Leblanc-Sodafabrikation; dieselben enthalten Cyanverbindungen, welche sich bei einer gewissen Konzentration der Laugen durch Bildung von Ammoniak und Graphit zersetzen.

4. Durch Ueberleiten von Kohlenoxyd über Eisenoxyd bei 300 bis 400°.

5. Durch Zersetzung von Schwefelkohlenstoff bei hohen Temperaturen unter Mitwirkung von Eisen.

6. Durch Ueberleiten von Kohlenstofftetrachlorid über geschmolzenes Roheisen.

Ferner erwähnt er, dass die Gebr. Cowles die Entstehung von Graphit in ihren elektrischen Oefen beobachtet haben. Es sei auch in einer ihrer Patentschriften darauf hingewiesen, indem ein Mittel zur Verhinderung der Bildung des wegen seiner hohen Leitfähigkeit in jenem Falle nachtheilig wirkenden Graphites angegeben wurde. Die so beobachtete Bildungsweise des Graphites sei nicht zu einer Darstellungsmethode ausgearbeitet worden, da die Ursachen und die richtigen Bedingungen, unter welchen die Graphitbildung stattfand, nicht untersucht worden seien. Man habe vielmehr die Entstehung des Graphites als einen Uebelstand betrachtet. Auch der von Rose beobachteten Ueberführung des Diamanten in Graphit, bei einer in der Nähe des geschmolzenen Gusseisens liegenden Temperatur, wird Erwähnung gethan.

In einer Mittheilung Achesons an das Franklin-Institut, vom 21. Juni 1893, über die Fabrikation von Carborundum, sei ferner auf die Bildung einer schwarzen Substanz hingewiesen, welche aus einer Mischung von Carborundum und freiem Kohlenstoff während des Betriebes der Carborundumöfen in letzteren entstanden sei. Auf diese Thatsache ging Fitzgerald, ein Chemiker der Carborundum Company, in einem Vortrage vor dem Franklin-Institut am 16. Dezember 1896, über die Entwicklung der Carborundumindustrie, noch näher ein. Acheson habe um diese Zeit die Formulirung einer Theorie der Umwandlung von amorphem Kohlenstoff in Graphit bereits abgeschlossen gehabt. Schon vor längerer Zeit habe er die Bemerkung gemacht, dass in den Grenzschichten zwischen dem Kohlenstoffkerne und der Beschickung der Carborundumöfen Graphit entstanden war. Auch in dem ganzen Kerne des Erhitzungswiderstandes machte sich die Bildung von Graphit bemerkbar, wenn der Erhitzungswiderstand aus gewöhnlichem, unreinem Backkohlenkoks gestampft war, während kein Graphit entstand, wenn der verhältnissmässig reine Koks von Petroleumrückständen benutzt wurde. Es wurde nun festgestellt, dass die Entstehung des Graphites in den Grenzschichten zwischen Kern und Beschickung der Zersetzung von Carborund zuzuschreiben war, während der Graphit innerhalb des Kernes einer ähnlichen Zersetzung anderer Carbide, welche sich aus den Verunreinigungen des Kokes gebildet hatten, seinen Ursprung verdankte, denn neben den eben angeführten Thatsachen wurde noch beobachtet, dass die Menge des entstehenden Graphites um so grösser war, je grösser der Gehalt des Kokes an Verunreinigungen war;

dass ferner nur ein Theil des Kohlenstoffes in dem Widerstandskörper in Graphit übergeführt wurde und dass endlich selbst bei wiederholter Verwendung dieser theilweise graphirten Massen die Menge des darin enthaltenen Graphites nicht zunahm.

Der bei der Dissociation des Carborundums entstandene Graphit zeigt die Eigenthümlichkeit, dass in ihm noch die Krystallform des Carborundums erhalten geblieben ist. Der aus dem Koks in dem Kerne entstandene Graphit zeigt keine so ausgesprochenen Krystallformen, wie der aus Carborundum entstandene.

Gestützt auf diese Beobachtungen glaubt nun Acheson, folgendes Verfahren der Darstellung von Graphit erfunden zu haben:

Kohlenstoff wird mit einem oder mehreren Oxyden auf eine hinreichend hohe Temperatur erhitzt, um eine chemische Umsetzung zwischen diesen Bestandtheilen herbeizuführen und die etwa entstandene Kohlenstoffverbindung wieder zu zerlegen. An Stelle der Oxyde sollen auch reine Metalle, ihre Sulfide und andere Salze Verwendung finden können.

Acheson entwickelt nun folgende Theorie der Graphitbildung:

1. Graphit ist diejenige Form von Kohlenstoff, welche entsteht, wenn der Kohlenstoff aus chemischen Verbindungen bei niedrigem Druck und geschützt vor chemischen Einflüssen austritt.

2. Diamant ist diejenige Form von Kohlenstoff, welche entsteht, wenn Kohlenstoff unter hohem Druck und geschützt von chemischen Einflüssen aus chemischen Verbindungen austritt.

3. Der amorphe Kohlenstoff ist diejenige Form, welche entsteht, wenn Kohlenstoff unter beliebigem Druck unter Mitwirkung chemischer Einflüsse aus chemischen Verbindungen austritt.

Acheson giebt aber gleich zu, dass sich mit dieser Theorie nicht alle Beobachtungen erklären lassen, und dass dieselbe durch die Hypothese ergänzt werden muss, dass unter gewissen Bedingungen Katalyse eintritt während der Umwandlung des amorphen in graphitischen Kohlenstoff. Glücklicherweise erklärt er gleich, wie der Begriff Katalyse aufzufassen ist. Er hat nämlich festgestellt, dass in den Kohlenstoffkernen eines Carborundofens, und ebenso in Graphitartikeln, welche er hergestellt hat, eine viel grössere Menge von Graphit enthalten ist, als man erwarten dürfte, wenn das in den Substanzen enthaltene Oxyd nur einmal in Carbid übergehen und sich dann zersetzen würde. Derartige Wiederholung der Bildung und Zerlegung von Substanzen an der Grenze des durch Veränderung, besonders der Druck- und Temperaturverhältnisse, verschiebbaren Dissociationspunktes solcher Verbindungen sind so häufige Erschei-

nungen in der chemischen Technik, dass man kaum Berechtigung hat, darüber erstaunt zu sein.

Wenn nun Acheson auch behauptet, die Theorie, dass Graphit durch Bildung und Zerlegung von Carbid aus amorphem Kohlenstoff entsteht, schon Ende 1896 erkannt zu haben, so steht doch die Thatsache fest, dass er sie nicht vor Ende 1898 bekannt gegeben hat, denn erst in einer Patentschrift auf ein Verfahren der Graphitdarstellung, angemeldet am 3. November 1898, veröffentlicht am 17. Januar 1899, spricht er zum ersten Male den Grundgedanken der Graphitbildung unter Vermittlung von Carbiden öffentlich aus, also fast zwei Jahre später wie Borchers, welcher am 20. März 1897 in der Zeitschrift für Elektrochemie (Bd. 3, S. 394) sagte:

„Ich will nur ganz kurz darauf hinweisen, dass alle Stoffe, welche mit Kohlenstofflegirungen mehr oder weniger leicht dissociirbare Verbindungen eingehen können, auch die Krystallisation desselben zu fördern im Stande sind. Ich nenne besonders Bor, Silicium, Titan, Zirkon, Vanadium, Aluminium, die Ceritmetalle, Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran, Mangan, Eisen, Nickel u. s. w.; es scheint mir aber durchaus nicht ausgeschlossen, dass auch die gas- und dampfförmigen Verbindungen des Kohlenstoffes mit Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel u. s. w., eine Krystallisation vermitteln können.“

In derselben Veröffentlichung, welche sich vorwiegend mit den Bedingungen der Entstehung des Diamanten beschäftigt, weist Borchers in nicht misszuverstehenden Worten darauf hin, dass sich ohne Zuhilfenahme von Druck bei hohen Temperaturen bei Bildung und Zersetzung von Carbiden der genannten Stoffe nie Diamanten, sondern stets Graphit bilden könne.

Ueber die Grundzüge der Arbeitsweise selbst enthält die oben erwähnte Patentschrift U. S. A. P. Nr. 617 979 folgende Angaben:

Man mischt ungefähr 97 Theile Holzkohle, bezw. Koks, mit etwa 3 Theilen Eisenoxyd, beides in feinst vertheiltem Zustande. Aus dem Gemisch werden die gewünschten Gegenstände geformt und als Widerstände in einen elektrischen Ofen eingesetzt. In Achesons Ofen z. B. betrug bei einer Entfernung der Elektroden von 4800 — 4900 mm der Gesammtdurchmesser der in Form eines Cylinders dazwischen gepackten Kohlegegenstände einschliesslich des zwischen den Fugen der Gegenstände befindlichen Kohlenpulvers etwa 500 mm. Bei Beginn der Erhitzung schickte man einen Strom von etwa 300 Ampère und 150 Volt hindurch. Da aber der Widerstand mit zunehmender Erhitzung und Graphitirung der Massen abnahm und

dementsprechend die Stromstärke verstärkt werden musste, um die erforderliche Temperatur zu erzeugen, so wurde die Stromstärke bis auf etwa 7000 Ampère gesteigert, während die Spannung bis auf etwa 100 Volt fiel.

Nachdem in den Oefen der Carborundum Company bereits Vorversuche, besonders mit der Graphitirung von Kohlenelektroden, gemacht worden sind, hat die Acheson Graphit Company eine Fabrik auf einem der Grundstücke der Niagara Falls Power Company, welches sich an das Grundstück der Carborundum Company anschliesst, in Bau genommen. Näheres über die Einzelheiten der Einrichtung dieser Fabrik ist noch nicht bekannt gegeben.

Um amorphen Kohlenstoff aus Acetylen herzustellen, verfährt Hubou nach einem englischen Patente Nr. 7139 von 1898 in folgender Weise: Ein hermetisch verschliessbares Gefäss, zu welchem der Luftzutritt ausgeschlossen ist, wird mit Acetylen bis zu einem Drucke von etwa zwei Atmosphären gefüllt, unter Beobachtung der Vorsichtsmaassregel, dass das Gefäss stark genug ist, einen Druck von mindestens zehn Atmosphären aushalten zu können. Nun führt man die Explosion des eingeschlossenen Acetylens am zweckmässigsten durch elektrische Glühzündungen, aber auch durch andere elektrische oder kalorische Zündvorrichtungen herbei. Das Ergebniss ist amorpher Kohlenstoff, welcher sich allmählich in dem Gefäss niedersetzt, und Wasserstoff. Der Kohlenstoff wird durch irgend welche Entleerungsvorrichtungen aus dem Gefässe entleert; auch einen Theil des Wasserstoffes lässt man in einen Gassammler übertreten, um ihn nach Bedarf zum Betriebe eines Gasmotors zu benutzen. Für eine folgende Operation pumpt man das nun weiter zu zersetzende Acetylen in das nun mit Wasserstoff von gewöhnlichem Atmosphärendruck gefüllte Gefäss, kann nun aber eine weit grössere Menge Acetylen in das Gefäss bringen, als wenn dasselbe mit reinem Acetylen gefüllt wäre. Man pumpt in der That so lange Acetylen hinzu, bis ein Ueberdruck von vier Atmosphären erreicht ist. Das Gefäss enthält nun $^1/_5$ Wasserstoff und $^4/_5$ Acetylen. In Folge der Verdünnung des Acetylens durch Wasserstoff ist jetzt, trotzdem der Apparat mehr Acetylen enthält, die Explosion nicht so heftig, wie bei der anfangs gewählten geringeren Menge Acetylen.

Deutsche Patente.

Abraham & Marmier, Apparat zur Erzeugung von Ozon. Nr. 102 629 von 1897.

Dill, Verfahren zur Gewinnung von Phosphor aus freier Phosphorsäure mit Hilfe des elektrischen Stromes in kontinuirlichem Betriebe. Nr. 105 049 von 1897.

Tindal, Apparat zur Behandlung von Flüssigkeit mit Ozon, insbesondere zur Sterilisirung von Wasser mittels Ozons. Nr. 105 083 von 1898.

Salzbergwerk Neu-Stassfurt, Verfahren zur Gewinnung von Brom. Nr. 105822 von 1898.

Otto, Apparat zur Erzeugung elektrischer Ladungen; Zus. z. Pat. 96 400. Nr. 106 514 von 1899.

Abraham & Marmier, Verfahren zur ununterbrochenen Kühlung der Elektroden von Ozonerzeugern während des Betriebes. Nr. 106711 von 1897.

Verley, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Ozon. Nr. 108376 von 1897.

Scheid, Verfahren zur Darstelluug von metallischem Silicium. Nr. 108 817 von 1899.

Englische Patente.

Hubou, Herstellung von amorphem Kohlenstoff aus Acetylen. Nr. 7139 von 1898.

Billaudot, Verfahren und Apparat zur Gewinnung von Phosphor. Nr. 7002 von 1898.

Yarnold, Elektrolyse von Gasen. Nr. 2629 von 1899.

Tindal, Ozon. Nr. 24543 von 1898.

Martini, Dielektrica, Elektroden und Apparat zur Ozongewinnung. Nr. 14 714 von 1898.

Amerikanische Patente.
Von 1899.

Acheson, Herstellung von Graphitwaaren, Nr. 617979.

Garuti und Pompili, Apparat zur Herstellung von Sauerstoff und Wasserstoff. Nr. 629 070.

Tindal, Ozonapparat. Nr. 636868.

Billaudot, Phosphor. Nr. 638548.

Metalle.

Alkalimetalle.

Natrium.

Der Castner'sche Apparat zur Natriumgewinnung ist von Becker (D. R. P. Nr. 104955 vom 21. Januar 1899) in der nebenstehend dargestellten Weise verändert worden. Die wesentlichsten vom Erfinder angebrachten Neuerungen bestehen in einer kühlbaren Sammelhaube D für das Natriummetall, Anschluss derselben an die negative Leitung und einer Kühlvorrichtung für den zum Durchlass der Hauptkathodenleitung b bestimmten Rohransatz a im Boden des Schmelzgefässes A.

Ausser der in Fig. 154 dargestellten Haube D ist noch eine andere Ausführungsart derselben in Fig. 156 wiedergegeben. Fig. 155

enthält eine an Stelle der Hauptkathode *B* verwendbare Kathode veränderter Form b_1 b_2.

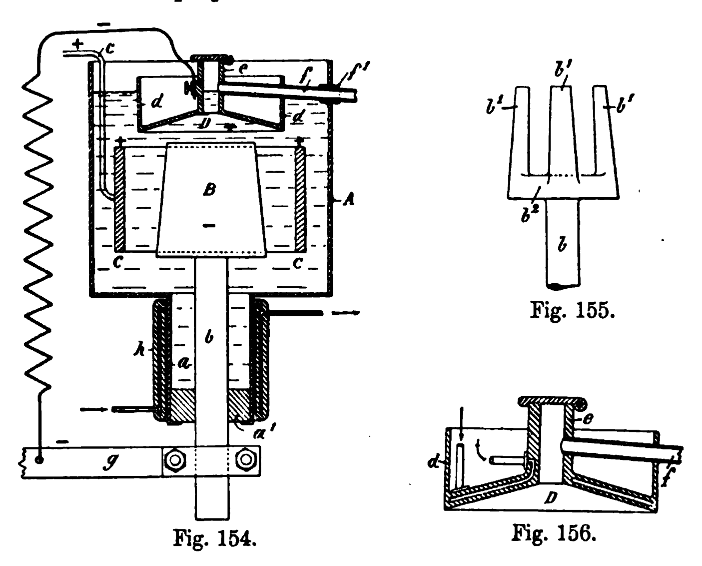


Fig. 154. Fig. 155. Fig. 156.

Erdalkalimetalle.

Calcium.

Ein Calciumamalgam, der Formel Ca_3Hg_4 entsprechend, wurde von Ferée (Compt. Rend. 1899, **127**, 618) durch Elektrolyse einer gekühlten 50prozentigen Chlorcalciumlösung mittels eines Stromes von 2,5 Ampère pro Quadratcentimeter Kathodenfläche erhalten. Beim Abdestilliren des überschüssigen Quecksilbers im Vakuum blieb ein festes, weissgraues, poröses Amalgam von obiger Zusammensetzung zurük, welches die gleichen Eigenschaften wie das von Moissan erhaltene Amalgam besass.

Im Anschluss an die Darstellungsmethoden des Calciums, über welche wir in Band V dieses Jahrbuches berichteten, veröffentlicht Moissan seine Untersuchungsergebnisse über die Eigenschaften des reinen Calciums in Compt. Rend. 1899, **127**, 584 (vgl. auch Z. f. Elektrochemie 1899, **5**, 423).

Magnesium.

Für die Elektrolyse von Carnallit macht Hilberg nach einem englischen Patente Nr. 16 659 von 1898 Vorschläge, welche die Arbeitsweise kompliziren, ohne bemerkenswerthe Vortheile herbeizuführen. Es soll nämlich die Oberfläche der Schmelze mit Asbesttuch bedeckt werden, welches die Elektroden gegen Stoss oder Erschütterungen sichern, und das Schäumen der Schmelze verhüten

soll. Durch die Asbestdecke wird nach Ansicht des Erfinders ferner die Oxydation des elektrolytisch abgeschiedenen Metalls an der Luft verhindert, zu welchem Zwecke ferner der Raum über der geschmolzenen Masse evakuirt oder mit einem indifferenten Gase gefüllt werden soll.

Erdmetalle.

Aluminium.

Gooch scheint mit seinen früheren Vorschlägen, Aluminium durch Elektrolyse von geschmolzenen Aluminium-Alkalihaloidsalzen unter Zuleitung von Wasserstoff und Wasserstoffverbindungen zu erhalten, kein Glück gehabt zu haben, denn in einem neueren Patente (U. S. A. P. Nr. 631253 vom 15. August 1899) leitet er an Stelle der letztgenannten Verbindungen Schwefelkohlenstoff durch die Schmelze.

Weitere Verwendungen scheinen sich für das Aluminium in den Aluminium-Magnesium-Legirungen von Mach (vergl. untenstehende Patentliste) zu eröffnen.

Bekanntlich ist das reine Aluminium zur sauberen Bearbeitung mit schneidenden Werkzeugen oder mit der Feile schlecht geeignet. Legirungen mit Silber, Kupfer u. s. w. sind zwar zu bearbeiten, doch wird durch den Zusatz dieses Metalles der Hauptvorzug des Aluminiums, sein geringes spezifisches Gewicht (2,64), verloren. Deshalb ist schon mehrfach das Augenmerk auf die Legirung des Aluminiums mit Magnesium (spez. Gew. 1,74) gerichtet worden, doch sind bisher keine geeigneten Mischungsverhältnisse gefunden worden. Verf. hat nun im Gegensatz zu anderen einen geringeren Prozentsatz von Magnesium zum Aluminium gesetzt (10 bis 30 Theile Mg zu 100 Al) und gefunden, dass 10 Theile Mg auf 100 Theile Al eine Legirung ergiebt, die gegen Bearbeitung sich wie gewalztes Zink verhält, 15 Mg eine solche, die einem guten Messingguss, 20, die einem weichen Rothguss und 25 eine solche, die dem gewöhnlichen Rothguss entspricht. Die Legirungen sind silberweiss, lassen sich giessen, gut drehen und in jeder Beziehung bearbeiten. Es wäre interessant, durch Leitfähigkeitsmessungen festzustellen, ob im Bereich dieser Mischungsverhältnisse eine Verbindung aufzufinden ist, die die genannten Eigenschaften der Legirungen wohl erklärlich machen würde.

Aluminium- und Magnesium-Legirungen, wie sie nach den Untersuchungen von Mach Verwendung finden, sollen nach P. Aulich (Engl. Patent Nr. 14226 von 1899) dadurch erhalten werden, dass man Aluminium- und Magnesium-Verbindungen gleichzeitig auf chemischem oder elektrochemischem Wege zerlegt, oder das eine Metall für sich herstellt, es bei der elektrolytischen Ab-

scheidung des anderen als Kathode benutzt, oder endlich indem man Antimon dem einen dieser Metalle zufügt und die Legirung, bezw. Verbindung als Kathode bei der Abscheidung des dritten Metalles verwendet.

Die Eigenschaften des Aluminiums sind von Ditte (Compt. Rend. 1899, Bd. 127, S. 91) von Neuem geprüft worden, wodurch sich manche mit den früheren Annahmen in Widerspruch stehende Thatsachen ergeben haben. Ein ausführliches Referat über die Arbeit von Ditte findet sich in der Zeitschrift für Elektrochemie 1899, Bd. 5, S. 440.

Beryllium.

Liebmann hat bei weiterer Durcharbeitung seines Verfahrens, D.R.-P. Nr. 104632 (vgl. Bd. 5 d. Zeitschr. f. Elektrochem.), gefunden, dass man auch vortheilhaft Berylliumlegirungen erhalten kann, wenn man berylliumhaltige Verbindungen, bezw. Mineralien in Gegenwart von Fluorverbindungen und Metallen (Kupfer, Silber, Zink etc.), bezw. Metallverbindungen, aus denen gleichzeitig das Metall befreit wird (Oxyde etc.), der Wirkung des elektrischen Stromes aussetzt. Es werden auf diese Weise mit Leichtigkeit ärmere und reichere Berylliumlegirungen erhalten, die sich durch fortgesetzt weiteres Behandeln, bezw. durch stetige Zugabe neuer berylliumhaltiger Stoffe beliebig hoch anreichern lassen, ja es ist sogar auf diese Weise möglich, zu reinem Beryllium zu gelangen, vorausgesetzt, dass man bei kontinuirlichem Betrieb nach und nach die gebildeten Berylliumlegirungen absticht. (D. R.-P. Nr. 104632 vom 1. Dezember 1898.)

Die bisherigen Versuche, welche im Elektrometallurgischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen mit den bisher patentirten Arbeitsmethoden von Liebmann ausgeführt worden sind, haben ohne Ausnahme negative Resultate ergeben.

W. Hentschel und P. W. Hofmann wollen den Fehler des Ashcroft-Prozesses der Zinkgewinnung dadurch beseitigen, dass sie die Elektrolyse in zwei getrennten Bädern vornehmen, von denen das erste mit der Eisenanode unter Benutzung des in der zweiten Fällungszelle entwickelten Chlorgases auf eine Spannungsdepression hinwirkt.

In der vorgespannten Lösungszelle taucht die Eisenanode in Eisenchlorürlösung, eine geformte Kohle als Kathode in ein Gemenge von Chlorür und Chlorid.

In der Fällungszelle arbeitet eine indifferente Kohlenanode in abgetrenntem Raum unter geringem Minusdruck neben der metallischen Kathode; beide tauchen in Chlorzinklösung.

Das an der Anode der Fällungszelle entweichende Chlor wird entweder direkt in den Kathodenraum der Lösungszelle geleitet oder besser in einen Koksthurm, wo es von der cirkulirenden Eisenchlorürlösung absorbirt wird. Diese wird aus dem Anodenraum der Lösungszelle nach Bedarf emporgehoben, um dem Chlorstrome entgegen in den Kathodenraum derselben Zelle zu gelangen und hier depolarisirend zu wirken.

Der Strom geht an das Eisen der vorgespannten Lösungszelle, durch diese zur Kohle, von hier zur indifferenten Anode der Fällungszelle und durch diese zur Stromquelle zurück, die aus einer einzelnen Akkumulatorzelle bestehen kann.

Die gewonnene Eisenchlorürlösung kann zum Aufschliessen der zinkhaltigen Rohstoffe dienen. (D. R.-P. Nr. 104110 vom 2. November 1898.)

Erzmetalle.

Kupfer.

Gediegen vorkommendes Kupfer, dessen bergmännische Gewinnung oder Transport wegen zu hoher Arbeits-, Material- und

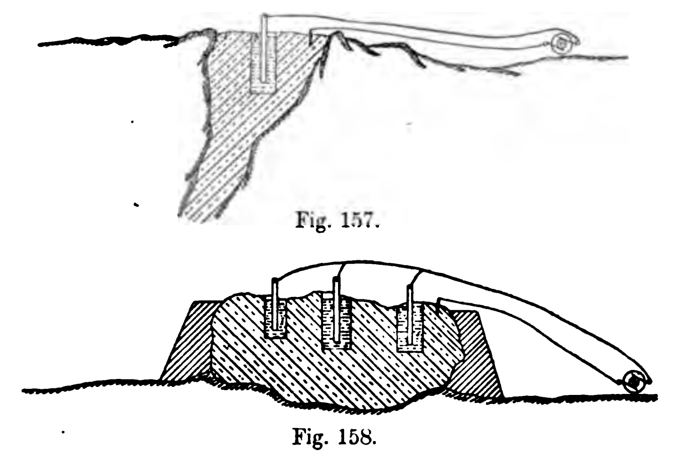


Fig. 157.

Fig. 158.

Transportkosten hier und da nicht lohnt, will Craney dadurch gewinnen, dass er in die Kupfergänge oder einzeln auftretenden Blöcke Höhlungen einarbeitet, diese mit einer sauren Kupfersulfatlösung füllt und, das natürliche Kupfer zur Anode machend, dieses auf eine eingehängte Kathode hinüber elektrolysirt, wie dies auf den beistehenden Skizzen dargestellt ist.

Smith & Lyng wollen Erze, vorwiegend Kupfererze, nach ihrer amerikanischen Patentschrift Nr. 617911 vom 17. Januar 1899 in der Weise zu gute machen, dass sie die Erze mit Braunstein und

Schwefelsäure aufschliessen, aus der Lösung zuerst die Edelmetalle durch Filtration über Kupferspähne, und aus dem Filtrat das Kupfer an der Kathode, unter gleichzeitiger Wiedergewinnung des Mangansuperoxydes an der Anode, elektrolytisch gewinnen.

Einer praktischen Durchführung scheint dieses Verfahren noch nicht unterzogen worden sein; denn da unglücklicherweise die meisten Kupfererze sehr stark eisenhaltig sind, so würden die Erfinder der Beseitigung oder Nutzbarmachung der bei der Laugerei entstehenden Eisenverbindungen doch vielleicht etwas mehr Aufmerksamkeit zu schenken gezwungen worden sein, wie sie dies in der Patentschrift bis jetzt gethan haben, obwohl die beigegebenen Zeichnungen den Schein erwecken, als sei eine vollständige Anlage zur Verarbeitung dieser Erze bereits ausgearbeitet.

Morrow's Apparat zur elektrolytischen Metallraffination (U. S. A. P. Nr. 629043 vom 18. Juli 1899) besteht aus einem Flüssigkeitsbehälter, in welchem die Elektroden nach der im amerikanischen Patente Nr. 621121 beschriebenen Methode auf Stäben aufgehängt sind, während für die Bewegung des Elektrolyten Rührwerke folgender Konstruktion vorgesehen sind. Sämmtliche Bewegungsvorrichtungen, welche in den Fig. 159, 160 und 161 wiedergegeben sind, bestehen aus Stäben, welche entweder, wie Fig. 159 zeigt, zwischen den Elektroden hin- und hergeschoben werden oder, wie Fig. 160 zeigt, durch ein Kurbelgetriebe auf- und abwärts gezogen oder endlich, wie aus Fig. 161 ersichtlich, in pendelartige Schwingungen versetzt werden.

Anode. Morrow beschreibt in der amerikanischen Patentschrift Nr. 621121 vom 14. März 1899 eine Vorrichtung zum Aufhängen von Anoden aus zu raffinirenden Rohmetallen, besonders Kupfer. Kupferblechstreifen werden, wie aus Fig. 164 und 165 ersichtlich, zu einer Oese gebogen und so in die Gussform für die Anodenplatten eingeführt, dass ihre Enden in diese Platten eingegossen werden. Die hierzu erforderliche Gussform bildet den Gegenstand eines anderen Patentes, welches aber bis jetzt noch nicht zur Ausgabe gelangt ist. Die Art und Weise des Aufhängens der Anodenplatte ist aus Fig. 162 ersichtlich.

Dumoulin und die Electrical-Copper-Company haben eine grosse Anzahl von Patenten auf Verfahren und Apparate genommen, auf sich drehenden Kathoden einen dichten Metallniederschlag von gleichmässiger Oberflächenbeschaffenheit durch Anwendung von Anstrichen isolirender Stoffe zu erhalten, welche unter Vermittelung von porösen Körpern auf vorspringenden Kathodenstellen aufgetragen werden, um hier die Elektrolyse zu verzögern. Die zur

Abgabe solcher Isolirstoffe erforderlichen Körper sollen aus Fellen hergestellt werden, welche in Formaldehyd gegerbt sind, durch

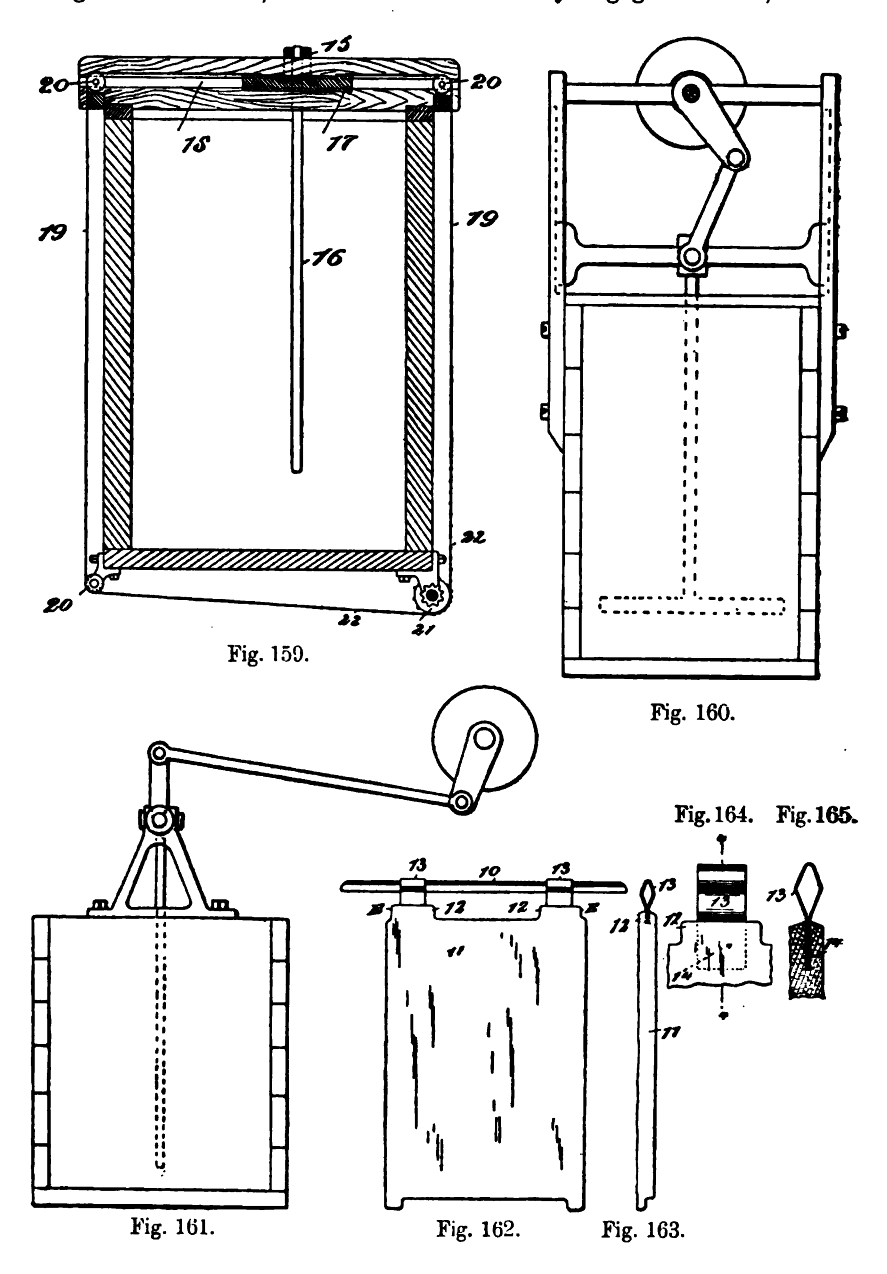


Fig. 159. Fig. 160. Fig. 161. Fig. 162. Fig. 163. Fig. 164. Fig. 165.

welches Verfahren dieselben hinreichend schwer löslich werden, um bei der Badtemperatur von 30—35 Grad keine löslichen Substanzen

an den Elektrolyten abzugeben. Auch ein Gerben der Felle mit Alkalibichromat und nachfolgender Lichtexponirung soll den gewünschten Erfolg haben. Bezüglich näherer Einzelheiten sei auf die folgenden Patentschriften verwiesen: D. R.-P. Nr. 84834 vom 9. April 1895 nebst Zusatz Nr. 105207, Englische Patente Nr. 2710, 2711, 2712 u. 20486 von 1897. — Vergl. auch Perreur-Lloyd, U. S. A. P. Nr. 636212 vom 31. Oktober 1899.

Frenot hat sich ein englisches Patent (No. 15438 von 1899) auf das bekannte Verfahren der elektrolytischen Kupferraffination ertheilen lassen. Er empfiehlt rotirende Anoden.

Zur Reinerhaltung des Elektrolyten bei der Kupferraffination soll man nach Smith (U. S. A. P. Nr. 617996 vom 17. Januar 1899) nach der Entfernung der Hauptmenge des Kupfersulfates aus der Lösung durch Krystallisation die Mutterlauge weiter verdampfen, zu welchem Zwecke Bleipfannen nach dem bei der Schwefelsäurekonzentration üblichen Systeme Verwendung finden. Da bei dieser Verdampfung die Flüssigkeit hoch erhitzt der Luft eine grosse Oberfläche darbietet, so werden die Eisensalze leicht oxydirt und niedergeschlagen. Nachdem die Lösung eine Stärke von etwa 55 Grad B. erreicht hat, fliesst sie durch Kühl- und Klärgefässe, wo noch die letzten Reste von Kupfersulfat auskrystallisiren, in ein Fällgefäss. Hier werden Antimon und Arsen durch Hyposulfite niedergeschlagen. Zur Beförderung der Fällung der Antimon- und Arsensulfide wird die Flüssigkeit verdünnt. Bei Zersetzung der Hyposulfite entsteht neben freiem Schwefel, welcher sich grösstentheils mit Arsen und Antimon verbindet, auch Schwefelsäure. Diese in der geklärten Lösung zurückzuhalten, ist für die Wiederbenutzung derselben insofern von Wichtigkeit, als in Elektrolyten, welche schweflige Säuren enthalten, das Arsen der Anoden in arsenige Säure übergeht und in diesem Zustande zum grössten Theile mit dem übrigen Anodenschlamme unlöslich zu Boden fällt. Auch trägt die schweflige Säure dazu bei, die Bildung von Ferrisulfaten zu verhindern. Es ist dies der Grund, weshalb die Flüssigkeit vor dem Zusatze der Hyposulfite möglichst stark abgekühlt wird. Nach vollständiger Klärung von den ausgeschiedenen Antimon- und Arsensulfiden schickt man nun die Schwefelsäure und stark schweflige säurehaltige Lösung unmittelbar wieder in den Betrieb zurück.

Silber und Gold.

Dietzel besprach auf der 6. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft (Zeitschr. f. Elektrochemie Bd. 6, S. 81)

sein Verfahren zur Scheidung armen güldischen Silbers, dessen Prinzip, besonders mit Rücksicht auf den elektrochemischen Theil des Verfahrens bekannt ist. In dem erwähnten Vortrage wurde jedoch das Verfahren zum ersten Male im Zusammenhange von dem Herrn Verfasser, nachdem es seit sechs Jahren in die Praxis eingeführt ist, besprochen, so dass wir nicht verfehlen, auf die Originalarbeit zu verweisen.

Der in der amerikanischen Patentschrift Nr. 623822 vom 25. April 1899 beschriebene Apparat, sowie das in der amerikanischen Patentschrift 627422 vom 20. Juni 1899 beschriebene Verfahren der Verarbeitung edelmetallhaltiger Erze von Peletan bieten gegenüber den früheren Erfindungen Peletans nichts wesentlich Neues.

Ein Apparat von Porter zur Gewinnung von Edelmetallen (U. S. A. P. Nr. 617512 vom 10. Januar 1899) soll gleichzeitig die Lösung und theilweise Fällung der Edelmetalle in einer Operation ermöglichen. Zu diesem Zwecke besitzt die drehbar montirte Schlammtrommel im Innern ihres Mantels ein aus abwechselnden Lagen von Drahtgaze und Filtertuch zusammengesetztes Filter, während die Elektroden, Anoden wie Kathoden auf der durch die Cylinderachse gehenden, horizontal liegenden Welle angeordnet sind.

Bisher hat es sich stets als unzweckmässig erwiesen, die Lösung und Fällung der Edelmetalle, auch wenn letztere nur theilweise in dem Lösegefässe durchgeführt wird, wegen der grossen Mengen der zu bewältigenden Schlämme zu einer Operation zu vereinigen. Auch die vorliegende Apparatkonstruktion wird die Nachtheile, welche diese Arbeitsweise bisher aufwies, nicht beseitigen. Eine Wiedergabe der Abbildung und Beschreibung des Apparates an dieser Stelle mag daher unterbleiben.

Vorwiegend zur Fällung von Edelmetallen aus Cyanidlaugen ist ein Apparat von Craney (U. S. A. P. Nr. 626972 vom 13. Juni 1899) bestimmt. Als Flüssigkeitsbehälter dient ein Bottich A, in dessen Mitte die Lösung durch ein Rohr D eingeführt wird. Die Elektroden, von denen die Kathode aus dünnem Walzblei, die Anoden aus Eisenblech oder Eisendrahtgaze bestehen, werden in der in Fig. 169 u. 170 dargestellten Weise mit baumwollenem oder anderem Gewebe umhüllt und dann zu einer Spirale aufgewickelt, wie es Fig. 167 zeigt. Die freien Räume zwischen dem äusseren Spiralgange und der Gefässwand einerseits und dem Rohre D und dem inneren Spiralgange andererseits werden mit einem Packmateriale gefüllt, welches (vergl. Fig. 167 u. 168) zum Theil aus Glaswolle b, oder aus Paraffin a besteht. Die Anode wird unter Vermittelung der am

Gefässboden liegenden Platte *c*, die Kathode durch Metallstreifen am oberen Rande in den Stromkreis eingeschaltet.

Für den Betrieb wird nun eine Anzahl derartig zusammengesetzter Zellen auf Terrassen so angeordnet, dass, wie Fig. 166 zeigt,

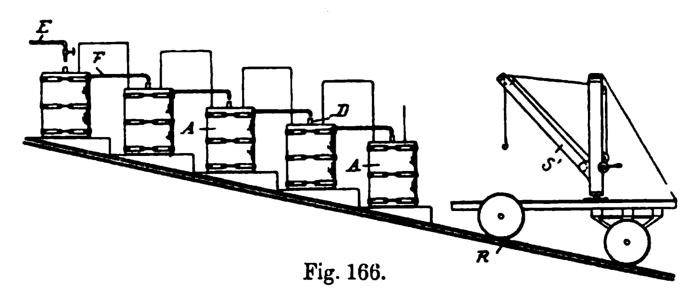


Fig. 166.

die Metalllösung von dem Rohre *E* aus in die höchststehende Zelle der Reihe einfliesst, in den Spiralgängen zwischen den Elektroden aufsteigen muss, um dann durch ein Ueberlaufrohr *F* dem nächst niedrigeren Gefässe zugeführt zu werden. Zwischen je zwei Doppelreihen der so aufgestellten Zellen läuft ein Schienenstrang *R*, auf welchem ein fahrbarer Krahn *S* das Auswechseln der mit Metallniederschlag gefüllten Zellen besorgt. Das Auswechseln der mit Gold bedeckten Kathoden gegen frische soll nach Angabe des Erfinders wenig Zeit und Arbeit erfordern. Ohne Zweifel wird der Apparat nur einen geringen Widerstand besitzen.

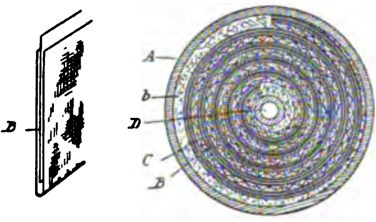


Fig. 169. Fig. 167.

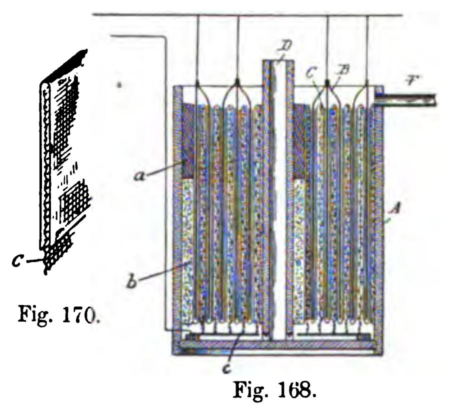


Fig. 170. Fig. 168.

Ein Verfahren von Greenavalt, auf welches in den Vereinigten Staaten ein Patent ertheilt worden ist (Nr. 631040 vom 15. August 1899), beruht auf der Verwendung von Lösungen, welche man durch Elektrolyse einer mit Brom versetzten und Eisenchlorür enthaltenden gesättigten Kochsalzlösung erhält. Bei der Elektrolyse, während welcher diese Lösung durch den Anodenraum eines Elektrolysirbottichs geschickt wird, entstehen Hypochloride und Ferrichlorid, mit welchen die Lauge nun durch einen grossen doppelbodigen mit

Erz beschickten Bottich geschickt wird. Die hier mit Edelmetallen sich anreichernde Lauge fliesst dann in einen besonderen Elektrolysirbottich, in welchem die Edelmedalle elektrolytisch gefällt werden.

Zink.

Cowper-Coles hat sich nach Durcharbeitung verschiedener Verfahren zur Verzinkung von Eisengegenständen jetzt auf die Verarbeitung blendischer Bleierze geworfen. Ausser in seinen englischen Patenten Nr. 5943 und 17137 hat er auch mehrfach in technischen Zeitschriften Berichte über seine Arbeitsmethoden bekannt gemacht. Nach seinen letzten Vorschlägen lassen sich dieselben wie folgt zusammenfassen:

1. Rösten des Erzes.
2. Auswaschen des löslichen Zinksulfates mit Wasser und den zurückbleibenden basischen Zinkverbindungen mit einer sauren Zinksulfatlösung.
3. Elektrolytische Fällung des Zinks auf Aluminiumkathoden.
4. Herstellung von Zinkweiss.
5. Auslaugen des Bleies mit Aetznatron.
6. Fällung des Bleies.
7. Herstellung von Bleiweiss aus Natriumplumbitlösungen.
8. Herstellung von Bleiglätte und Bleisulfit.
9. Laugen und Fällen des Silbers.

Die Röstversuche, bei welchen sich anfangs beträchtliche Schwierigkeiten einstellten, führten zur Konstruktion eines Ofens, welchem der Herr Verfasser besondere Vortheile zuschreibt. Der Ofen besteht im Wesentlichen aus einem dreietagigen Flammofen, in welchem die beiden unteren Etagen von seitlich angeordneten Feuerungen direkt geheizt werden, während die obere Etage nur von den Abgasen der beiden unteren Etagen bestrichen wird. Der mittleren Etage wird ausserdem vorgewärmte Luft, welche ebenfalls durch die Abgase geheizt wird, zugeführt. Das Erz wird auf die oberste Etage aufgegeben und systematisch nach unten gearbeitet.

Das zu röstende Material soll zweckmässig einen Feinheitsgrad haben, dass es durch ein Sieb mit 24 Maschen auf den laufenden Centimeter hindurchgeht.

Cowper-Coles beschreibt ausserdem noch die Siebvorrichtung für das geröstete, stellenweise zusammengesinterte Material, ferner die Laugereibottiche; letztere bestehen in einfachen Holzbottichen mit hölzernen Rührwerken. Auch auf die Einrichtung der Klärbottiche brauchen wir nicht näher einzugehen.

Die geklärte Lauge wird nun in die hölzernen Elektrolysirbottiche eingelassen. Letztere sind mit Asphalt oder einer unter dem Namen „Ferrodor" in England bekannten Anstrichfarbe ausgekleidet. Die Anoden bestehen aus Bleiplatten, die Kathoden entweder aus rotirenden Eisenplatten, welche in der Minute eine bis zwei Umdrehungen machen, oder Aluminiumplatten, von den sich das Zink besser ablösen soll.

Für die Elektrolyse selbst giebt Cowper-Coles an, dass die Lösung nicht mehr wie drei bis fünf Gramm freier Schwefelsäure enthalten sollte, wenn die Menge des in Lösung befindlichen Zinksulfates etwa 120 Gramm pro Liter beträgt. Sehr nachtheilig wirkt die Gegenwart von Kupfer im Elektrolyten. Das nach diesem Verfahren erhaltene Zink hatte folgende Zusammensetzung:

Unlösliches	0,005,
Eisen	0,016,
Zinn	0,008,
Arsenik	Spur,
Blei	abwesend,
Kupfer	0,281,
Zink	99,690,
	100,000.

Was die Bildung des Zinkschwammes betrifft, so macht der Herr Verfasser keine für die Leser d. Zeitschr. f. Elektrochem. neuen Mittheilungen.

Bezüglich der Kosten der elektrolytischen Zinkfällung erwähnt er zum Schlusse, dass statt der theoretisch berechneten 2,35 Volt bei Benutzung von Bleianoden praktisch 3,75 Volt pro Bad verbraucht werden, ohne jedoch zu sagen, bei welcher Stromdichte dies beobachtet wurde.

Was der Herr Verfasser über die Herstellung von Zinkweiss, Zinksulfat, das Auslaugen des Bleies, von Bleiweiss, von Bleiglätte, das Auslaugen und Fällen des Silbers sagt, verdient kaum ernste Beachtung, da er theilweise wenig praktische Vorschläge macht, theilweise bekannte Reaktionen rekapitulirt. (Electrician 1899, Bd. 44, Hefte 3, 4 u. 5.)

Bei der Aufschliessung sulfidischer zinkhaltiger Erze stosst man bekanntlich auf mancherlei Schwierigkeiten. So sollen z. B. für das Bisulfat-Schmelzverfahren nach Angaben von Neuendorf (D. R.-P. Nr. 103934 vom 11. Dezember 1898) sehr hohe Temperaturen erforderlich sein, bei denen der Sulfidschwefel nur theilweise zu

SO_2 verbrennt, zum Theil sublimirt oder in der Schmelze bleibt. Die schweflige Säure wird durch den Gehalt an Schwefel unbrauchbar, die Schmelze ist wegen des grossen Na_2SO_4-Gehaltes schwierig weiter zu verarbeiten. Bei dem vorliegenden Verfahren, bei welchem die Aufschliessung durch Polysulfate erfolgt, die man durch Erhitzen von saurem Alkalisulfat mit Schwefelsäure erhalten hat, sollen die vorerwähnten Uebelstände grösstentheils vermieden werden, weil dasselbe eine glatte Aufschliessung der Erze bei wesentlich niederer Temperatur ermöglicht. Die entweichende schweflige Säure kann, weil rein, leicht als solche nutzbar gemacht oder wieder in Schwefelsäure übergeführt werden. Die Trennung und Reindarstellung der resultirenden Sulfate ist hier in Folge des geringen Alkalisulfatgehaltes sehr leicht und einfach.

Die Reaktion verläuft nach dem neuen Verfahren, z. B. bei der Verwendung von Pentasulfat, $Na_2S_2O_7 \cdot 3H_2SO_4$ (erhalten durch Erhitzen von zwei Mol Bisulfat mit drei Mol H_2SO_4) nach der Gleichung:

$$M(Zn, Pb, Ag)S + Na_2S_2O_7 \cdot 3H_2SO_4$$
$$= MSO_4 + Na_2SO_4 + 3H_2O + 4SO_2.$$

Es entsteht und entweicht also hier ausschliesslich reine schweflige Säure und resultirt eine Schmelze von ein Mol Metallsulfat auf ein Mol Alkalisulfat. Die Reaktion verläuft glatt und energisch bei der Schmelztemperatur des Polysulfates von ca. 90 bis 100 Grad C. — Bei der Verwendung von Polysulfaten mit geringerem SO_3-Gehalt als vorstehende Verbindung, z. B. der ebenfalls leicht darstellbaren Verbindung $NaH_3(SO_4)_2$, Mononatriumdisulfat, findet allerdings etwas Schwefelausscheidung statt. Die Reaktion verläuft jedoch bei so niedriger Temperatur, dass die Sublimations- bezw. Entzündungstemperatur des ausgeschiedenen Schwefels nicht erreicht wird, so dass hier ebenfalls reine schweflige Säure entweicht, während der aufschwimmende Schwefel aus der ausgelaugten Schmelze leicht ausgeschmolzen werden kann. Bei Verwendung von Mononatriumdisulfat ist das Verhältniss des gebildeten Metallsulfates zu dem resultirenden Alkalisulfat ein noch günstigeres als in dem ersten Beispiel. Die Reaktionsgleichung ist:

$$3MS + 4NaH_3(SO_4)_2$$
$$= 3MSO_4 + 2Na_2SO_4 + 6H_2O + 3SO_2 + 3S.$$

Gasch will die Beseitigung von Eisen- und Manganverbindungen bei der Verarbeitung von Kiesabbränden blendischer Pyrite schon vor der Laugerei dadurch erreichen, dass er die auf eine Korngrösse von 1—2 mm zerkleinerten Abbrände mit Schwefelsäure

von 60 Grad Bé mischt, 1—2 Tage in Haufen liegen lässt und dann in einem Flammofen 5—6 Stunden auf schwache Rothgluth erhitzt. Nach dem Ausziehen wird dem noch warmen Röstprodukte Chilisalpeter und Kalk beigemischt, worauf eine Laugerei mit heissem Wasser folgt, die eisen- und manganfreie Zinksulfatlösungen liefern soll. Das Zink soll hierbei bis auf unter 1 % ausgelaugt werden. Engl. P. Nr. 21871 von 1899.

Sulfide Corporation, Limited New South Wales. Wie den Lesern dieser Zeitschrift erinnerlich sein dürfte, hatte sich diese Gesellschaft gebildet, die blendischen Bleiglanze von Brooken Hill in Neu-Süd-Wales nach dem Ashcroft-Verfahren zu verarbeiten. Die Misserfolge dieses Verfahrens haben Punkt für Punkt das bestätigt, was wir seit Bekanntwerden der Patentschrift vorausgesagt haben. Man hat einen Versuch in unnöthig grossem Maassstabe gemacht und sich mit grossen Verlusten von der Undurchführbarkeit der von Ashcroft vorgeschlagenen Arbeitsweise überzeugt. Wenn die Zeitungsnachrichten behaupten, dass die Leiter der Gesellschaft schnell die Unbrauchbarkeit dieses Verfahrens erkannt und dasselbe dann fallen gelassen haben, so ist das Erstere wohl kaum zutreffend. Selbst für denjenigen, welcher in der Technik der Erzlaugerei und elektrolytischen Zinkfällung absolut nicht bewandert war, mussten Versuche in ganz kleinem Maassstabe, welche doch auch mit dem Ashcroft-Verfahren in England gemacht sein sollen, nach wenigen Wochen und ohne grosse Kosten dasselbe Beweismaterial für die Werthlosigkeit des Ashcroft-Verfahrens liefern, wie es später die kostspieligen Versuche in Australien gethan haben. Es ist also höchstens zutreffend, dass man sich schnell über die Verluste getröstet hat. Augenblicklich werden die Erze der Gesellschaft durch nasse Aufbereitung in verschiedene Produkte geschieden, von denen das sogenannte Bleiconcentrat, obwohl es noch zinkhaltig ist, auf den Werken der Gesellschaft zu Cockle Creek verschmolzen wird. Das zinkreichere Material wurde, da ja bekanntlich während des letzten Jahres die Nachfrage nach Zinkerzen eine sehr rege war, meist nach Belgien und Deutschland verschifft, wo es, gattirt mit anderen Zinkerzen zum Theil direkt auf Zink verarbeitet wurde. Dieses Produkt lässt sich übrigens auch nach dem Verfahren von Wetherill, besser jedoch voraussichtlich nach dem Verfahren des Mechernicher Bergwerks-Aktien-Vereins elektromagnetisch so weit aufbereiten, dass ein für die hüttenmännische Zugutemachung der Zinksulfide durchaus brauchbares Material erhalten wird. Die Gesellschaft konnte in Folge dieser Umstände ihre Aufbereitungsprodukte in beträcht-

lichen Mengen absetzen und schon in dem vergangenen Jahre eine Dividende von 10 % vertheilen.

Zur Gewinnung von Chlor, Zink und anderen Metallen hat Lyte schon mehrfach Vorschläge bekannt gegeben, welche jedoch immer noch keine Anwendung im Grossen gefunden haben. Bekanntlich röstet er die Erze sulfatisirend, setzt die durch Laugerei in Lösung gebrachten Sulfate mit Chloriden um, verdampft die Lösung von Zinkchlorid, um dann das möglichst entwässerte Chlorid in geschmolzenem Zustande zu elektrolysiren. Um die letzten Reste Wasser zu entfernen, welche selbst beim Schmelzen des Chlorides noch zurückgehalten und zu Beginn der Elektrolyse zu Störungen Veranlassung geben, hatte er nach einem englischen Patente (vergl. S. 388 Bd. 5 dieses Jahrbuches) Elektrolyse mit Zinkanoden vorgeschlagen. Er will denselben Zweck auch durch Zusatz von Zink allein erreichen (U. S. A. P. Nr. 618575 vom 31. Jan. 1899), ohne jedoch darauf zu verzichten, die Reaktion durch Elektrolyse unterstützen zu können. Die Elektrolyse selbst führt er in einem Metallgefässe aus, auf dessen Boden geschmolzenes Zink als Kathode gehalten wird, während die in dem geschmolzenen Chlorzink hängenden Anoden aus Kohle bestehen. Die Wandungen des Gefässes sind am Boden mit einem isolirenden Anstriche, an den Seitenwänden mit geeignetem Mauerwerk ausgekleidet. Die Verbindung der Kathode erfolgt durch einen vom Deckel aus eingeführten Kohlestab, welcher innerhalb der Schmelze mit einem Porzellanmantel umgeben ist. Die Anodenstäbe erweitern sich am Fussende und sind hier zur Erleichterung der Abführung der Gase durchlocht.

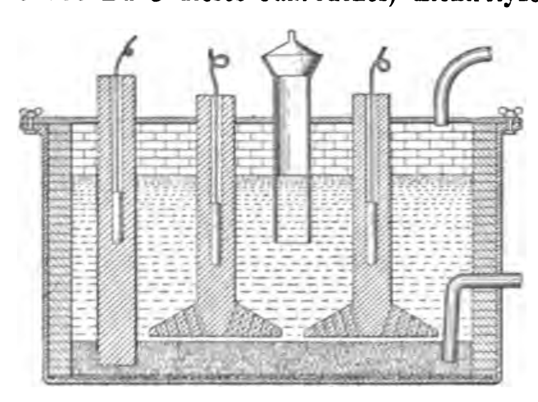


Fig. 171.

Die Vorgänge bei der Entwässerung des geschmolzenen Chlorzinks sind übrigens durch Untersuchungen von H. S. Schultze (Zeitschr. f. anorganische Chemie, 1899, Bd. **20.** S. 323) aufgeklärt worden. Letzterer machte die Beobachtung, dass gewisse Sorten Handels-Chlorzink zunächst durch die Elektrolyse das durch einfaches Erhitzen nicht auszutreibende Krystallwasser verlieren, wobei sich die Schmelze stark trübt. Um diese Trübung zu erklären, wurde

das Chlorzink von den im Laufe der Elektrolyse sich absetzenden Verunreinigungen, die die Trübung verursacht hatten, durch Wasser entfernt und letztere analysirt. Es zeigte sich ein Zinkgehalt von 75,3 %, der einer Mischung von Zinkoxyd und Zinkhydroxyd entspricht. Um frei von den durch die Kohlenelektroden event. verursachten Verunreinigungen zu sein, wurde Chlorzink geschmolzen und Zink hinzugefügt, wobei eine starke Wasserstoffentwickelung nebst Trübung eintrat. Nach Aufhören derselben war das resultirende Chlorzink ebenso brauchbar für eine Zinkelektrolyse, wie das durch Strom entwässerte. Bei dem Ersatz des Wasserstoffs im Krystallwasser durch Zink bilden sich natürlich Oxyde, die die Trübung im Chlorzink verursachen. Andere Sorten von Chlorzink, z. B. eine von Goldschmidt bezogene, zeigten das Verhalten überhaupt nicht. Es entwich zunächst bei der Elektrolyse zwar Wasserstoff an der Kathode, aber die Schmelze trübte sich nicht. Die Erklärung liegt in der Herstellungsweise des Zinksalzes. Dampft man eine neutrale wässerige Zinkchloridlösung ein, so wird die Masse vor dem Schmelzen überhaupt nicht trocken und hält Wasser zurück. Dampft man jedoch eine salzsaure Lösung ein, so entweicht alles Wasser, und statt seiner wird Salzsäure zurückgehalten. In diesem letzteren Falle wird durch die Elektrolyse anfangs die Salzsäure zersetzt, es entweicht Wasserstoff, jedoch kann kein Zinkoxyd entstehen, die Schmelze bleibt also klar.

Ein Vorschlag von Steinhart, Vogel und Fry (Engl. P. Nr. 19878 von 1898), Chlorzink beim Eindampfen dadurch zu entwässern, dass man die noch 3—4 % Wasser enthaltende Schmelze in dicht schliessende Gefässe bringt, durch welche unter vermindertem Luftdruck ein Strom trockner Luft geleitet wird, bietet den vorstehenden Entwässerungsmethoden gegenüber keinerlei Vorzüge. Ganz ohne Salzsäureentwickelung würde auch diese Arbeit nicht durchzuführen sein; die Aufrechterhaltung eines wenn auch nur theilweisen Vakuums bietet unter diesen Umständen aber ganz besondere Schwierigkeiten.

Weshalb aber die Erfinder so ängstlich sind, etwas Salzsäure verloren zu geben und dafür eine entsprechende Menge Zinkoxychlorid in der Schmelze zu haben ist um so unverständlicher, als sie in dem engl. P. Nr. 19876 von 1898 ein Verfahren sich haben schützen lassen, bei welchem analog der Aluminium-Elektrolyse in einem Bade von geschmolzenem Chlorzink das elektrolytisch abgeschiedene Zink durch Zinkoxyd ständig ersetzt werden soll, um einen ununterbrochenen Betrieb zu ermöglichen.

Ueber die Natur des Zinkschwammes veröffentlichen Foerster und Günther (Zeitschr. f. Elektrochemie 1899, Bd. **6.** S. 301) weitere Versuchsergebnisse. Sie arbeiteten mit alkalischen Zinklösungen, in denen die Bildung des Zinkschwammes kaum zu verhüten war, wodurch die bereits früher ausgesprochene Ansicht der Verfasser bestätigt wurde, dass das Auftreten von Hydrooxlyionen neben Zinkionen von geringer Konzentration die Bildung des Zinkschwammes beschleunige. Die Frage jedoch, in welcher Weise bei einem Konzentrationsverhältnisse der Hydrooxylionen gegenüber den Zinkionen die Bildung des Zinkschwammes zu Stande komme, konnte noch nicht beantwortet werden.

Zinn.

Ueber die Einrichtungen und die Produktion der theilweise mit elektrolytischem Betriebe arbeitenden Zinnwerke von Robertson und Beme zu Tostedt bei Hamburg werden durch den technischen Leiter des Werkes, Herrn Direktor Bohne, in der Zeitschr. f. Elektrochemie 1899, Bd. **6.** S. 245 nähere Mittheilungen gemacht. Ueber das dort eingeführte elektrolytische Verfahren der Verarbeitung von Härtlingen und Zinnschlacken nach Bohne haben wir schon in Bd. **5.** S. 388 berichtet.

Chrom.

Möller und Street wollen nach dem engl. Pat. Nr. 18743 von 1898[1] das Chrom aus sauren Sulfatlösungen unter Benutzung von Bleianoden fällen. Der Säuregehalt der Lösungen soll so gewählt werden, dass er etwa demjenigen der Akkumulatorenflüssigkeit entspricht. Die Erfinder wollen damit erreichen, dass sich die Anoden gut mit Bleisuperoxyd überziehen und auf diese Weise haltbarer werden. Die Zusammensetzung des Elektrolyten war bei einem angeführten Beispiele die folgende: 1500 Gewichtstheile Wasser, 1500 Gewichtstheile Natrium-Chromalaun, 1500 Gewichtstheile Natriumsulfat. Die eben angegebene Wassermenge war mit 5 % 66 Grad Baumé starker Schwefelsäure angesäuert. Die Flüssigkeit der Anodenzelle besteht nur aus Wasser, welches ebenfalls mit 5 % Schwefelsäure von 66 Grad Baumé angesäuert ist. Die Kathode besteht aus einem Kupfer- oder Messingblech, welches zu einem Rohre aufgerollt ist. Die Anoden bestehen aus Blei. Ein nach diesen Angaben zusammengestellter Apparat soll bei einer Temperatur von 70 Grad Celsius per Ampèrestunde ungefähr 0,20 Gramm Chrom geliefert haben, wenn an der Kathode eine Stromdichte von 40 Ampère per Quadratmeter aufrecht erhalten wurde.

1) Vergl. auch D. R.-P. Nr. 105847 vom 7. Sept. 1898 ab.



Während der Elektrolyse nun gehen allmählich von den Substanzen des Kathodenraumes je nach der Beschaffenheit des beide Räume trennenden Diaphragmas mehr oder weniger grosse Mengen in den Anodenraum über. So wurde z. B. nachgewiesen, dass in einem Zeitraume von 24 Stunden, während welchem 23,5 kg Chrom abgeschieden war, die Flüssigkeit der Anodenzelle sich mit 0,562 kg CrO_3 und 0,963 kg Na_2SO_3 angereichert hatte. Der abgeschiedenen Menge Chrom entsprechend, entsteht natürlich in dem Boden auch freie Schwefelsäure, natürlich in entsprechender Verdünnung. Um ein Beispiel über die Menge der in Freiheit gesetzten Schwefelsäure zu geben, führen die Erfinder an, dass in einer Fabrik, welche in 24 Stunden eine Tonne Chrom zu liefern beabsichtigt, als Nebenprodukt drei Tonnen H_2SO_4, verdünnt mit einer beträchtlichen Menge Wasser erhalten werden. In der That würde man, da die Arbeit eine höchstens 10 % Schwefelsäure enthaltende Lösung liefert, pro Tonne Chrom auf etwa 30 Tonnen Flüssigkeit, also auf die Verdampfung von 27 Tonnen Wasser zu rechnen haben. Nun kommt aber noch die Schwierigkeit hinzu, dass die Schwefelsäure-Lösung ausser Schwefelsäure noch Salze enthält. Die Erfinder haben daher folgende Arbeitsweise gewählt: Wie der oben angeführte Versuch bewiesen hat, entstand in der Lösung des Anodenraumes in Folge der Diffusion von Chromsulfat auch Chromsäure. Diese Lösung nun wird mit Schwefeldioxyd behandelt, um die Chromsäure wieder in Chromsulfat überzuführen; sie wird dann auf etwa 30 Grad Baumé konzentrirt, um nun einen Zusatz von Natriumbichromat in solcher Menge zu erhalten, dass, abgesehen von dem entstehenden Natriumsulfat eine äquivalente Menge von CrO_3 und H_2SO_4 in Lösung ist. Diese Flüssigkeit endlich lässt man in dünnem Strome in ein Bleigefäss fliessen, welches stets einen geringen Ueberschuss von geschmolzenem, 130 Grad warmem Schwefel enthält. Die Chromsäure oxydirt den Schwefel unter Bildung von Chromsulfat. Nachdem die Lösung verdünnt und der überschüssige Schwefel abfiltrirt worden ist, ist sie als Elektrolyt in dem Kathodenraum wieder brauchbar.

Der Vorgang an der Kathode hat zur Folge, dass hier die Lösung stetig ärmer an Chromisulfat wird, während der Gehalt an Natriumsulfat ziemlich konstant bleibt. Ersetzt man das ausgeschiedene Chrom durch Natriumchromate, so ist eine Entfernung des sich stets mehrenden Natriumsulfates erforderlich, was die Erfinder durch Abkühlung und Krystallisation der Laugen ausserhalb der Elektrolysirbottiche erreichen wollen.

Nach diesen Betrachtungen kommen dann die Erfinder endlich zu der folgenden Arbeitsweise:

Behandlung der chromsäurehaltigen Anodenlauge wie oben mit SO_2; Absättigen mit $Cr_2(OH)_6$.

Das Chromhydrat soll durch Reduktion von Chromaten mit Alkali-, besser mit Erdalkalisulfiden hergestellt werden. BaS sei besonders geeignet, da es neben $Cr_2(OH)_6$ noch $BaSO_4$ liefere, welches nach Auslaugen des Chromhydrates mit Schwefelsäure wieder zu BaS reduzirt werden könne.

Die umfangreichen Patentschriften enthalten ausser dem Berichte über die Beobachtungen der Erfinder bei Versuchen zur elektrolytischen Abscheidung des Chroms aus Sulfatlösungen nichts, am allerwenigsten aber irgend welche Grundlagen für ein wirksames Patent.

Ein zweites Patent derselben Erfinder (D. R.-P. Nr. 104793 vom 7. September 1898) betrifft ein Verfahren zur Regelung der Fällungsbedingungen von Metallen, besonders Chrom. Bei Versuchen zur Chromgewinnung aus Sulfatlaugen machte man dieselben Erfahrungen, auf welche schon Bunsen hingewiesen hatte, dass nämlich mit der Stromdichte die Natur des Niederschlages sich ändert.

So erhält man z. B. in demselben Bad und mit derselben Stromstärke mit einer Stange von 8 mm Durchmesser einen Niederschlag von Oxyd, mit einer Stange von 15 mm Durchmesser einen schönen Niederschlag, welcher sich mit guter Ausbeute verdickt. Mit einer Stange von 18 mm Durchmesser wird ein sich nicht verdickender Niederschlag erhalten, und schliesslich, wenn man sich einer Stange von 20 mm Durchmesser bedient, erhält man keinen Niederschlag. Diese Zahlen sind nur beispielsweise angegeben; je nach der Zusammensetzung des Bades und dem Gehalt desselben an freier Säure sind sie ganz verschieden.

Mit einem gegebenen Bad und bestimmter Stromstärke, die einen guten Niederschlag auf eine 15 mm dicke Stange ergiebt, kann man einen Stangendurchmesser (Probestange) finden, welcher, in Parallelschaltung mit der ersten und in demselben Bad angebracht, einen Chromniederschlag erhält, welcher sich nicht verdickt.

Wird der Gehalt des Bades an Säure zu hoch, so schlägt sich kein Chrom auf der Stange nieder. Der Gehalt an Säure wird dann wieder auf den gewünschten Punkt gebracht, bis ein leichter Niederschlag wieder zum Vorschein kommt.

Der Durchmesser der Probestange und die Stromstärke können derart ermittelt werden, dass der Gehalt an Säure zwischen solchen Grenzen variirt werden kann, dass die Ausbeute eine mittlere ist.

Die Probestange kann diese Angabe selbstthätig liefern. Zu diesem Zweck wird die Stange an den einen Arm einer Wage gehängt. Der andere Arm des Balkens ist mit einem Kontakt versehen, welcher den Stromkreis einer elektrischen Klingel schliesst, sobald die Stange ihren Niederschlag verloren hat, d. h. wenn der Gehalt an Säure sich vermehrt. Man braucht dann nur das Bad zu neutralisiren bezw. zu speisen, um die Klingel still zu setzen.

Um eine Verminderung des Gehaltes an Säure zu vermeiden, wird die Probestange derart hergestellt, dass bei der gegebenen Stromstärke und Normalgang des Apparates nur ein einfacher, sich nicht verdickender Niederschlag gebildet wird.

Wird das Bad mehr neutral, so verdickt sich der Niederschlag. Das Gewicht der Stange vermehrt sich, und das Uebergewicht wird zum Schluss des Stromkreises verwendet. Um die Klingel zum Schweigen zu bringen, braucht man nur das Bad anzusäuern.

Man hat so eine automatische Regelung des Elektrolysenverlaufes.

Vanadium.

Cowper-Coles (Engineering and Mining Journal 1899, Bd. **67.** S. 744) macht die Mittheilung, dass es ihm gelungen sei, in folgender Weise Vanadium elektrolytisch niederzuschlagen:

Die Vanadinsäure, V_2O_5, wurde mit einem Ueberschuss von Aetznatronlösung gekocht, das erhaltene Natriumvanadinat wurde mit einem Ueberschuss von Salzsäure zersetzt. Die angewandten Gewichtsmengen waren folgende: 1,75 g Vanadinsäure, 2 g Aetznatron, 160 g Wasser, 32 g Salzsäure. Die so erhaltene Lösung wurde bei einer Stromdichte von 180 bis 200 Ampère per Quadratmeter elektrolysirt, die Badspannung betrug 1,88 Volt; die Temperatur 82 Grad C., bei höheren oder niederen Stromdichten schied sich neben metallischem Vanadium rothbraunes Oxyd ab. Auch wurde dieses rothbraune Oxyd erhalten, wenn kalte Lösungen bei der oben angegebenen Stromdichte elektrolysirt wurden.

Kurz nach ihrer Darstellung hatte die Lösung eine helle, grünlich-gelbliche Farbe. Nachdem sie eine Zeit lang mit einer Kohlenanode auf Siedehitze gehalten wurde, färbte sie sich dunkler, und nachdem eine Zeit lang der Strom hindurchgegangen war, nahm sie eine tief dunkelgrüne Färbung an. Nachdem ein grosser Theil des gelösten Metalles gefällt worden war, ging der grüne Farbenton in Blau über. Aus einer Lösung, welche die doppelte Menge des oben angegebenen Vanadiums enthielt, wurde der Niederschlag nicht so weiss, wie bei der oben angegebenen Konzentration.



(Vanadium ist übrigens eins jener Metalle, welches sich im elektrischen Ofen mit grosser Leichtigkeit aus seinem Oxyde abscheiden lässt. Wenn also nur das Oxyd billiger zu haben wäre, so würde dessen Reduktion durchaus keine Schwierigkeiten machen. Referent hat das Vanadium schon im Jahre 1888 in dem bekannten Widerstandserhitzungsofen ohne Schwierigkeit in schön zusammengeschmolzenen Massen dargestellt.)

Die „Revista minera“ erinnert bei dieser Gelegenheit an reiche Vanadium-Vorkommen in Spanien. Die in Santa Marta, südöstlich von Badajoz (in Estremadura), vorkommenden Erze sollen per Tonne 56 kg Vanadin enthalten.

Eisen.

Mit einem Verfahren von Stassano, welches zuerst durch die engl. Patentschrift Nr. 11604 von 1898 bekannt wurde, sollen nach Berichten des Iron & Coal Trades Review in Rom Versuche mit recht günstigen Resultaten gemacht worden sein, so dass die Errichtung einer Anlage im Thale von Camonica in den Bergamosker Alpen in Ober-Italien beschlossen worden ist. Vorläufig sollen dort drei Oefen von je 500 elektrischen PS. aufgestellt werden. Von dieser Anlage erwartet man eine Leistungsfähigkeit von 4000 Tonnen Eisen im Jahre.

Die zur Verhüttung kommenden Erze, Oxyde oder Karbonate werden (letztere im gerösteten Zustande) zunächst pulverisirt und dann auf magnetischem Wege angereichert. Von diesem so vorbereiteten Material wird eine genaue Durchschnittsprobe genommen und diese sorgfältig analysirt. Je nach dem Ausfall der Analyse richtet sich die Menge der zur Reduktion nöthigen Kohle und der zum Verschlacken der im Erz enthaltenen Gangart erforderlichen Zuschläge.

Die so vorher bestimmten Mengen von Kohle, Kalk bezw. Kieselsäure wurden ebenfalls gepulvert und innig mit dem angerichteten Erz vermengt. Nachdem man noch etwa 5—10 % Theer als Bindemittel zugesetzt hat, wird die ganze Masse in einer hydraulischen Presse einem Druck von 200—300 Atmosphären ausgesetzt und die so geformte Masse dann mittels einer besonderen Maschine in Stücke von etwa vier Kubikzoll zerbrochen. Diese Stücke bilden nunmehr das eigentliche Rohmaterial für den elektrischen Schmelzprozess.

Hat man nicht die Absicht, Eisen und Stahl, sondern Legirungen von Eisen mit anderen Metallen, wie Mangan, Chrom, Wolfram, Nickel u. s. w., herzustellen, so werden die betreffenden Erze

in erforderlichen Mengen der Mischung zugesetzt, bevor das Pressen der Masse erfolgt.

Bei der im elektrischen Lichtbogen herrschenden Temperatur wird das Eisenoxyd zerlegt, es bildet mit dem vorhandenen Kohlenstoff Kohlensäure, die ihrerseits wiederum zu Kohlenoxyd reduzirt wird. Letzteres steigt in den oberen Theil des Ofens hinauf, wo-

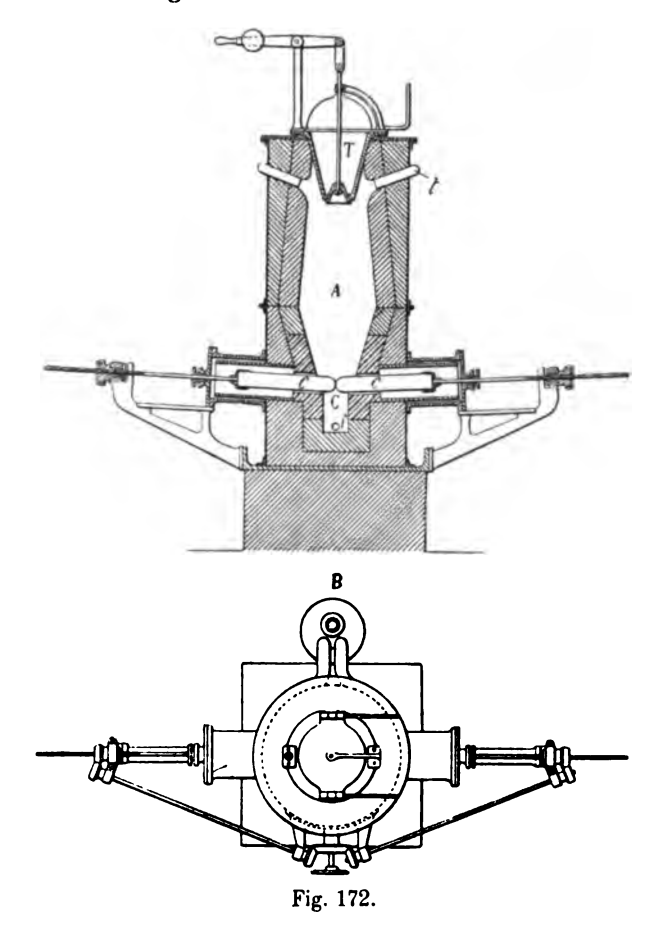


Fig. 172.

selbst es die Reduktion der Oxyde unterstützt, während das reduzirte, mehr oder weniger kohlenstoffhaltige Metall sich in dem unteren Theile des Ofens ansammelt. Die fremden Beimengungen gehen in die Schlacke, und diese kann durch eine besondere Oeffnung abgelassen werden.

Bei einer anderen Ausführung des Ofens kann der Schmelzprozess kontinuirlich durchgeführt werden, das Ablassen der Schmelze und das Chargiren des Rohmaterials erfolgt dabei in gewissen Zeiträumen.

Die Einrichtung des Ofens ist nach der oben erwähnten Patentschrift in vorstehender Fig. 172 dargestellt. Die Beschickung des mit *A* bezeichneten Ofens erfolgt bei *T*, *C* ist die Reduktionszone, welche also in der Lichtbogenzone der Kohlenelektroden *c* liegt. Der hier gewählte Ofen ist als Tiegelofen zugestellt, aus welchem die Schmelzprodukte bei *f* abgestochen werden. Eine besondere Schlackenform scheint nicht vorgesehen zu sein. Die Gichtgase entweichen durch die Rohrleitungen *t*, welche bei *B* in ein Rückschlagsventil führen, durch welches bei nachlassendem Gasdrucke der Eintritt von Luft in den Ofen verhindert werden soll.

Von besonderem Interesse sind die Angaben über die Gestehungskosten des neuen Prozesses. Um eine Tonne Eisen oder Stahl zu erzeugen, sind 1600 bis 1700 kg Brennstoff erforderlich, je nach Art desselben. Bei einem Preise von 20 Frcs. für die Tonne Koks betragen die Brennstoffkosten für eine Tonne Eisen bezw. Stahl 33 Frcs. Bei dem Stassano-Verfahren sind für eine Tonne Metall 3000 Pferdekraftstunden erforderlich. Diese stellen sich im Durchschnitt auf 18 Frcs., also um 15 Frcs. billiger als bei der gewöhnlichen Art des Schmelzens.

Die Kosten für die Vorbereitungsarbeiten sind hier allerdings grösser als bei den anderen Prozessen, allein diese Mehrkosten werden wiederum durch die geringeren Schmelzkosten mehr als ausgeglichen.

Als besonderer Vorteil des Stassano-Verfahrens wird hervorgehoben, dass das Kohlenoxyd, welches bei der Durchführung des Prozesses im elektrischen Ofen gebildet wird, leicht und mit Vorteil bei der Weiterverarbeitung des fertigen Metalles (zum Heizen der Schweissöfen, Wärmöfen u. s. w.) verwendet werden kann; dieser Wärmegewinn soll mit 20 Frcs. per $^3/_4$ Tonne erzeugten Eisens in Rechnung zu stellen sein. Zieht man diese und einige andere (in der Quelle leider nicht näher angegebene) Zahlen in Betracht, so sollen sich die Herstellungskosten einer Tonne Stabeisen (in Italien) auf 100 Frcs. stellen gegen 160 Frcs. für die Tonne des nach anderen Methoden hergestellten Materiales.

Ein weiterer Vorteil des neuen Verfahrens besteht darin, dass es möglich ist mit Leichtigkeit Legierungen des Eisens mit Mangan, Nickel, Chrom oder Wolfram herzustellen, ferner je nach Belieben harten und weichen Stahl, oder Eisen von der Zusammensetzung des im Puddelofen, im Bessemerkonverter oder im Siemens-Martinofen hergestellten Materiales zu erzeugen.

Die Eisenerzlagerstätten Italiens führen hauptsächlich Hämatit Magnetit oder Spateisenstein. Rotheisenstein und oolithische Erze

werden auf der Insel Elba gewonnen; Magnetit im Val d'Aosta, im Ivreadistrikt und bei Kap Calamita; ausgedehnte Spatheisensteinlager kommen im Thal von Camonica und im Val Trompio in Brescia und an anderen Orten vor, woselbst sich zahlreiche Wasserkräfte verwerthen lassen.

Die folgende Zusammenstellung enthält die Hauptangaben über den Stassano-Prozess, sowohl mit Rücksicht auf die Verhüttung von Rotheisenstein als auch von Magneteisenstein bezw. geröstetem Spatheisenstein.

	Rotheisenstein Fe_2O_3	Magneteisenstein Fe_3O_4
Erzmenge, nöthig zur Erzeugung von 1 kg Metall	1,429 kg	1,380 kg
Brennmaterial[1] mit 90 % C	0,357 „	0,317 „
Wärme zur Reduktion des Metalles erforderlich	1707 Kal.	1600 Kal.
Wärme zum Schmelzen des gebildeten Metalles	400 „	400 „
Wärme, entwickelt durch Verbrennung von C zu CO	773 „	686 „
Wärme erforderlich für alle Reaktionen	1334 „	1314 „
Elektrische Pferdekraftstunden	2,10	2,07
Menge des erzeugten CO	0,75 kg	0,666 kg
Wärmemenge, erreichbar aus dem erzeugten CO	1826 Kal.	1622 Kal.

Folgende Angaben mögen zur Erläuterung des Gesagten dienen:

Theoretisch kann 1 kg Eisen aus 1,380 kg Fe_3O_4 (Magneteisenstein oder geröstetem Spat) erzeugt werden. Nimmt man auf den Verlust an Gangart und die Verluste durch die Anreicherung, das Mahlen und Mischen der Erze Rücksicht, so kann man sagen, dass man 1 t Metall im Durchschnitt aus 2 t Erz (in seinem natürlichen Zustande) herstellen kann. Zur Reduktion von Fe_3O_4[2] sind 0,285 kg C erforderlich. Bei einem Brennstoff, der 90 % C enthält, giebt dies einen Verbrauch von 0,317 kg zur Erzeugung von 1 kg Eisen. Will man Stahl erzeugen, so ist etwas mehr Kohlenstoff erforderlich, während andererseits der im Theer enthaltene Kohlenstoff nicht mit in Rechnung gezogen worden ist.

Zur Reduktion von 1 kg Metall aus Fe_3O_4 sind 1600 Kal. erforderlich, während 400 Kal. nöthig sind, um die resultirende Masse

1) Nicht wie es in der Quelle einfach heisst „Kohlenstoff".

2) Nicht Fe_2O_3, wie es in der Quelle heisst.

21*

zu schmelzen; es sind mithin insgesammt 2000 Kal. zur Durchführung des ganzen Prozesses erforderlich. Die Wärme, die bei der Verbrennung von C zu CO entwickelt wird = 686 Kal.[1] Diese gehen von den obigen 2000 Kal. ab, es bleiben somit 1314 Kal., die zur Durchführung des Prozesses erforderlich sind; diese entsprechen 2,07 elektrischen Pferdekraftstunden. Nun beträgt aber die verwerthbare Energie 80 % der gelieferten, oder zu minimal 75 % angenommen $\frac{2,07}{0,75} = 2,76$; nimmt man für Verluste u. s. w. noch einen gewissen Betrag in Rechnung, so kann man wohl sagen, dass drei Pferdekraftstunden per Kilogramm produzirten Eisens unter allen Bedingungen ausreichen.

Die zwei letzten in der obigen Tabelle angegebenen Werthe beziehen sich auf die entweichenden brennbaren Gase = 0,666 kg CO per Kilogramm erzeugten Metalles, womit 1622 Kal. erzeugt werden. Nun sieht man aber, dass die aus der Zerlegung gewonnene Wärme grösser ist als die verbrauchte (1314 Kal.), so dass ein thatsächlicher Gewinn an Energie resultirt. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Affinität des Sauerstoffes zum Kohlenstoff grösser ist als zum Eisen, während das entstehende Produkt CO beständiger ist als die Verbindung $Fe_2 O_3$, so dass die Elemente in eine beständigere Verbindung übergehen.

Wie bereits eingangs erwähnt, wurden seiner Zeit in Rom Experimente mit einem Versuchsofen angestellt, welche die technische Ausführbarkeit des Stassano-Prozesses ergeben haben. Die ersten Versuche wurden mit einem Ofen angestellt, welcher 100 PS. verbrauchte. Die Kraft wurde von zwei 300 PS.-Dynamos geliefert und die Spannung mittels Transformatoren auf 50 bis 60 Volt herabgesetzt. Die Länge des elektrischen Lichtbogens wurde von Hand aus geregelt. Nachdem der Strom 20 Minuten lang eingewirkt hatte, wurde die vorbereitete Charge nach und nach eingetragen, zu welcher Operation 35 Minuten Zeit erforderlich waren. Der Strom schwankte von Zeit zu Zeit infolge des Widerstandes, der sich beim Durchgang durch die Erzcharge entgegenstellte. Man erhielt bei der ersten Charge eine flüssige Schlacke und 8 kg Metall.

Der Schmelztiegel, in dem sich die Schlacke und das Metall ansammelte und der mit Graphit ausgekleidet war, war in keiner Weise beschädigt oder angegriffen worden.

---

1) Stimmt nicht! muss nach der Berechnung wohl CO zu CO_2 heissen. (Anm. des Uebersetzers.)



Das aus manganreichen Camonica-Erzen dargestellte Metall enthielt 1,02 % Mangan neben 2,06 % Kohlenstoff und erwies sich als ein harter Stahl von vorzüglicher Qualität. Die Menge des vorhandenen Kohlenstoffes war infolge des Verschleisses der Kohlenelektroden grösser als man erwartet hatte. Der Abbrand der letzteren war höher als bei den späteren Experimenten, wo er sich auf 4 cm pro Stunde belief.

Bei anderen Versuchen, die in Folge des Schmelzens eines kupfernen Elektrodenhalters zu einem vorzeitigen Abschluss kamen, wurde eine Masse von 20 kg Metall, entsprechend 45 kg Erz mit 12,5 % Gangart, erlangt. Die dabei aufgewendete Energie betrug 2,70 PS. (elektrische) anstatt der theoretisch erforderlichen 2,10, und das Ausbringen des Ofens belief sich demnach auf $\frac{2,10}{2,70}$ oder 80 % des theoretischen. Das Ergebniss der erwähnten Versuche war, dass man beschloss, die Elektrodenträger abzuändern und die Elektroden selbst zu neigen, um das Abfliessen des Metalles zu erleichtern. Die Graphitauskleidung des Schmelztiegels, welche den Kohlenstoffgehalt des erlangten Metalles in unerwünschter Weise vergrössert hatte, wurde durch eine Auskleidung von Magnesia ersetzt.

Sechs folgende Versuche, die je 3 Stunden dauerten, bestätigten die gehegten Erwartungen in vollem Maasse; sie lieferten so günstige Resultate, dass sie zu der erwähnten Bildung einer Gesellschaft zur technischen Ausnutzung des Stassano-Verfahrens führten.

Das elektrolytische Entkohlungsverfahren von Bumb (D. R.-P. Nr. 105 572 vom 2. Dezember 1898 und Engl. Pat. Nr. 6297 von 1899) bedarf hier keiner Erörterung.

Platin.

Ein Verfahren von Zürn (D. R.-P. Nr. 107 525 vom 15. Dez. 1898) will das Verschmelzen der Platinerze mit Blei, bezw. die Scheidung des Platins mit Königswasser durch elektrolytische Verarbeitung des Platinerzes unter Berücksichtigung der Beobachtungen von Gerdes beseitigen (vergl. Journal für praktische Chemie Bd. 128 [N. F. Bd. 20], S. 378; Bd. 130 [N. F. Bd. 22], S. 482; Bd. 134 [N. F. Bd. 26], S. 257 ff.; Bd. 137 [N. F. Bd. 29], S. 229 ff.; Dammer, Handbuch der anorgan. Chemie III, S. 832). An Stelle des reinen Platins, wie es zum Ausgangspunkt der Gerdes'schen Versuche diente, verwendet man das natürliche Platinerz, und zwar am einfachsten in Sand- oder Körnerform, indem man es in Beutel oder Siebe aus einem Material bringt, das gegen Ammoniak widerstandsfähig ist.

In die Erzmasse wird darauf ein Kohlestab zur Stromzuleitung gesteckt und das Ganze in eine Lösung von kohlensaurem oder carbaminsaurem Ammoniak gebracht. Ein Paar derart beschickter Beutel dienen alsdann als Elektroden, durch welche ein Wechselstrom geschickt wird. Die Stromzuführung kann auch auf andere geeignete Weise erfolgen, z. B. durch Aufschichten der Erze auf Kohlen- oder Graphitplatten u. s. w. Bei der so vorgenommenen Elektrolyse finden die von Gerdes angegebenen Reaktionen statt, d. h. das metallische Platin wird in verschiedene lösliche und unlösliche kohlensaure Salze übergeführt, die alsdann in Platinschwamm verwandelt oder sonst in beliebiger Weise weiter verarbeitet werden können, was aber nicht Gegenstand dieses Patentes ist.

Die Stromdichte lässt sich wegen der nicht bestimmbaren Metalloberfläche nicht genau angeben. Man regulirt den Strom so, dass zunächst ein starkes Aufschäumen erfolgt. Einen Anhaltepunkt für die Lösung des Platins hat man in dem gelbgrünen, krystallinischen Niederschlag, den die Lösung schon nach kurzer Zeit mit Salzsäure giebt. Je stärker dieser Niederschlag ist, um so mehr Platin ist naturgemäss in Lösung gegangen.

Palladium.

Die elektrolytische Fällung von Palladium soll nach Cowper-Coles am besten gelingen bei Anwendung einer Lösung von Palladium-Ammoniumchlorid, wenn dieselbe ungefähr 0,62% Palladium-Ammoniumchlorid und 1% Ammoniumchlorid enthält und die Temperatur bei 25° während der Elektrolyse gehalten wird. Die Stromdichte soll nur 12 Amp. pro? bei einer Badspannung von 4 bis 5 Volt betragen, wenn als Anodensubstanz entweder Palladiumplatten oder Kohlenstoff gebraucht wird. (Engineering and Mining Journ. 1899, Bd. **68**, S. 5.)

Metalle, allgemeinere Methoden.

Marino sieht die Ursache für die Entstehung schwammiger oder pulveriger Metallniederschläge während der Elektrolyse in der Ausscheidung von Wasserstoffionen gleichzeitig mit denjenigen der Metalle an der Kathode. Um dies zu vermeiden, empfiehlt er, an Stelle des Wassers als Lösungsmittel Glycerin zu verwenden, da letzteres ein sehr hohes Lösungsvermögen für viele Metallsalze besitzt. Nach den Mittheilungen in seinen Patentschriften (D. R.-P. Nr. 104111 vom 22. Sept. 1898, engl. P. Nr. 22622 von 1898) lösen 100 Theile

Glycerin bei gewöhnlicher Temperatur die im Nachstehenden bezeichneten Körper in folgenden Mengen auf:

Silbernitrat	sehr grosse Löslichkeit,
Zinkchlorid	50 Theile,
Zinksulfat	35 „
Zinkjodid	40 „
Kupfersulfat	30 „
Kupferacetat	10 „
Eisenoxydsulfat	25 „
Eisenoxydullactat . . .	16 „
Eisentartrat	8 „
Eisenchlorid	sehr grosse Löslichkeit,
Eisenoxyduljodid . . .	grosse Löslichkeit,
Alaun	40 Theile,
Bleiacetat	20 „
Antimonkaliumtartrat . .	5,50 „
Arsenige Säure	grosse Löslichkeit.

Für den Fall, dass man wünscht, ein stärkeres Bad zu erhalten, genügt es, die Temperatur des Glycerins oder des Gemisches aus Glycerin und Lösemitteln zu erhöhen.

In zweiter Linie, wo die Salze der anderen Metalle in Glycerin bei gewöhnlicher Temperatur wenig oder gar nicht löslich sind, benutzt man den Umstand, dass das Glycerin bei hoher Temperatur die zur Bildung des elektrolytischen Bades erforderlichen Körper auflösen kann, ohne dass das Glycerin eine theilweise Zersetzung erfährt.

Beispiel 1. Elektrolytische Gewinnung des Nickels. Beabsichtigt man, Nickel auf elektrolytischem Wege unter Anwendung des neuen Verfahrens zu gewinnen, so nimmt man ein passendes Quantum zerkleinertes Nickel-Ammoniumsulfat und löst es bei einer Temperatur von 60 bis 80° in Glycerin auf. Nun ist das Bad für das Elektrolysiren vollständig bereit.

Beispiel 2. Elektrolytische Gewinnung des Zinns. Für den Fall, dass beabsichtigt wird, Zinn auf elektrolytischem Wege zu gewinnen, löst man Zinnmonochlorid in Glycerin bei derselben Temperatur von 60 bis 80° auf, und das Bad ist zum Gebrauch fertig.

Was in dritter Linie die in Glycerin unlöslichen Metallsalze betrifft, welche jedoch in anderen Lösemitteln, wie z. B. Alkohol, Aetzkali und in den anorganischen und organischen Säuren u. s. w.

löslich sind, so werden die ebengenannten Lösemittel entweder allein oder mit Glycerin vermischt zu Hilfe gezogen. Auf diese Art wird in leichter und vollständiger Weise die Auflösung der meisten sogenannten unlöslichen Mineralien oder chemischen Produkte zu Stande gebracht.

Beispiel 3. Elektrolytische Gewinnung des Kupfers unter Anwendung von Kupfertartrat. Man stellt dieses elektrolytische Bad in der Weise dar, dass man das Tartrat in dem mit Glycerin vermengten Aetzkali auflöst. Dieses Bad dient dazu, um Eisen oder Zink einfach unter Zuhilfenahme einer Lösung von Kupfersulfat mit einem galvanischen Ueberzug zu versehen, weil das Eisen und das Zink in ihrem gewöhnlichen Zustande stets eine chemische Zersetzung an ihrer Oberfläche erleiden. Aus diesem Grunde würde man einen schlecht anhaftenden Niederschlag erhalten, weil die beiden erwähnten Metalle eine Molekularveränderung an ihrer Oberfläche erleiden, noch eher als ein Kupferniederschlag sich abgelagert hat. Die freigewordene Schwefelsäure nämlich, welche sich bei der Zersetzung des Kupfersulfats bildet, übt eine sofortige Einwirkung auf die Oberfläche dieser Metalle aus.

Man kann die elektrische Leitungsfähigkeit der Bäder dadurch erhöhen, dass man, wie oben angegeben, den fertiggestellten Elektrolyten alkalische und ammoniakalische Salze beifügt, sowie organische Säuren, insofern dieselben keine Einwirkung auf die Salze der zu fällenden Metalle ausüben.

Diejenigen Salze und Säuren, welche das Leitungsvermögen des Bades erhöhen, sind die folgenden, wobei bemerkt wird, dass die angegebenen Proportionen zeigen, in welchem Verhältniss diese Körper sich in 100 Theilen Glycerin auflösen:

Natriumcarbonat	98 Theile,
Natriumborat	50 „
Ammoniumcarbonat . .	20 „
Ammoniumchlorid . . .	20 „
Natriumbicarbonat . . .	8 „
Kaliumhydrat	sehr grosse Löslichkeit,
Natriumhydrat	„ „ „
Natriumchlorid	20 Theile,
Baryumchlorid	10 „
Borsäure	10 „
Natriumsulfid	gut löslich.

Nach dem Verfahren zur Entfernung der Plattirungen von Eisengegenständen von H. v. d. Linde (D. R.-P. Nr. 102 646 vom 12. März 1898) wird nur das plattirende Metall, Nickel, Kupfer oder Kupfer-Nickel-Legirungen, gelöst, während das Eisen unangegriffen bleibt. Das Verfahren besteht darin, dass man die plattirten Abfälle in einem Ammoniumcarbonat gelöst enthaltenden Bade als Anode, und als Kathode das Metall, welches die Plattirung bildet, verwendet. Wenn in dieser Weise die Abfälle der Wirkung des elektrischen Stromes unterworfen werden, wird, wenn Kupfer oder Nickel für sich allein die Plattirung bilden, das von der Anode gelöste Metall auf der Kathode in metallischem Zustande niedergeschlagen. Bei Plattirungen aus Kupfer- und Nickel-Legirungen kann durch Wahl der Stromspannungen gleichzeitig eine Trennung des Kupfers und Nickels erfolgen, indem bei niedriger Stromspannung (0,5 Volt) das gelöste Kupfer auf der Kathode niedergeschlagen wird, das Nickel dagegen in Lösung bleibt und erst bei höherer Spannung (2 Volt) niedergeschlagen wird.

Das Wesen des geschilderten Verfahrens besteht nach Ansicht des Erfinders darin, dass Ammoniumcarbonat als Lösungsmittel des plattirenden Metalles unter der Wirkung des elektrischen Stromes dient, ohne dass Eisen angegriffen und dass aus dem Lösungsmittel gleichzeitig das gelöste Metall niedergeschlagen wird. Weiter ist als neu anzusehen, dass Ammoniumcarbonat unter der Wirkung des elektrischen Stromes die in gediegenem, zusammenhängendem verarbeiteten Zustande vorhandenen Metalle löst.

Das Ammoniumcarbonat wurde bereits mehrfach als Lösungsmittel für Oxyde verschiedener Metalle und für die aus den Erzen reduzirten, unverarbeiteten und nicht kompakten Metalle vorgeschlagen (z. B. Engl. Pat. Nr. 19 934 vom Jahre 1895, Amerikan. Pat. Nr. 272 391 und D. R.-P. Nr. 29 900). Bei diesen Methoden waren aber stets beträchtliche Mengen Oxyd vorhanden; mit Ammoniumcarbonat wurde Ammoniak in Mischung als Elektrolyt verwendet, und das Metall war nicht zusammenhängend, wie bei den gegen Angriffe besonders widerstandsfähigen Legirungen. Es war bisher nicht bekannt, dass Ammoniumcarbonat ohne Ammoniakzusatz unter der Wirkung des elektrischen Stromes die gediegenen kompakten Metalle, die in Form von zusammenhängenden Plattirungen vorhanden waren, derartig zu lösen vermochte, dass das Eisen unangegriffen blieb, aber dabei, was bei gleichzeitiger Verwendung von Ammoniak nicht möglich ist, derartig gereinigt wurde, dass es weiter im Hüttenprozess verarbeitet werden konnte, ebenso wie ein Verfahren, um Plattirungen von

Nickel, Kupfer und **Kupfernickel von Eisen ohne Lösung des Eisens** zu entfernen, bisher nicht bekannt war (vergl. auch Engl. Pat. Nr. 25246 von 1897).

In einem Vortrage vor der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft am 26. Mai 1899 in Göttingen bespricht Goldschmidt unter Vorführung von Versuchen die inzwischen weiter durchgearbeiteten neuen Verwendungsarten seines schon in Bd. IV, S. 315 besprochenen Verfahrens der Erzeugung hoher Temperaturen. (Der Vortrag ist vollständig in der Zeitschrift für Elektrochemie 1899, Bd. VI, S. 53 wiedergegeben.)

Deutsche Patente.

Vaniw, Verfahren zur Darstellung von metallischem Silber aus Halogensilber. Nr. 102003 von 1898.

Coehn & Salomon, Trennung des Kobalts von Nickel und anderen Metallen durch Elektrolyse. Nr. 102370 von 1898.

v. d. Linde, Verfahren zur Entfernung der Plattirungen von Eisengegenständen. Nr. 102646 von 1898.

Ferraris, Verfahren zur Verarbeitung schwefelhaltiger Bleierze. Nr. 102754 von 1898.

Bloume, Vorrichtung zum Amalgamiren. Nr. 102823 von 1898.

Kurovsky, Gschwandtner & Schuster, Verfahren zur Verarbeitung von Erzen, Rückständen u. dgl., die edle Metalle, hauptsächlich Gold enthalten. Nr. 103730 von 1898.

Neuendorf, Verfahren zur Aufschliessung sulfidischer Erze. Nr. 103934 von 1898.

Becker, Vorrichtung zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen, die leichter sind als ihre Elektrolyte. Nr. 104955 von 1899.

Marcus, Verfahren zur Herstellung einer in der Hitze bereitbaren, bronzeähnlichen Legirung. Nr. 105060 von 1896.

Petersen, Anreicherung geschwefelter Erze. Nr. 105106 von 1899.

The Electrical Copper Company Limited, Elektrolyse von Metalllösungen; Zus. z. Pat. 84834. Nr. 105207 von 1898.

Mach, Aluminium-Magnesium-Legirung. Nr. 105502 von 1898.

Bumb, elektrolytisches Entkohlungsverfahren. Nr. 105572 von 1898.

The Electro-Metallurgical Company Limited, Verfahren zur Gewinnung von Chrom durch Elektrolyse von Chromsulfat enthaltenden Salzen. Nr. 105847 von 1898.

Hoepfner, Verfahren der Gewinnung von Zink aus zinkhaltigen Laugen. Nr. 106045 von 1898.

Lavoix, Amalgamirvorrichtung mit zwei senkrechten konachsialen Cylindern. Nr. 106046 von 1898.

Hecking, Röstverfahren. Nr. 106048 von 1899.

The Godfrey Calciner Limited, Verfahren und Ofen zum Rösten von Erzen u. dgl. Nr. 106050 von 1899.

Palmquist, Verfahren zur Reaktivirung von Chlor bei der Edelmetall-Laugerei. Nr. 107246 von 1898.

Francisci, Muffelofen zum Destilliren von Zink, Cadmium u. dgl. Nr. 107247 von 1899.

Zürn, Verfahren zur Gewinnung von Platin aus seinen Erzen auf elektrolytischem Wege. Nr. 107525 von 1898.

Deutsche Magnalium-Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Aluminium-Magnesium-Legirung; Zus. z. Pat. 105502. Nr. 107868 von 1899.

Kupferhütte Ertel, Bieber & Co., drehbarer Trommelröstofen mit selbstthätiger Entleerung des Röstgutes während der Drehung. Nr. 108227 von 1899.

Boult, Gewinnung von Metallen aus Erzen, Rückständen u.s.w. Nr. 108256 von 1896.

Martino & Stubbs, Verfahren zur Fällung von Edelmetallen, insbes. von Gold aus Cyanidlösungen. Nr. 108323 von 1898.

Compagnie Electro-métallurgique des procédés Gin et Leleux, Behandlung von Kupfer-, Nickel-, Kobalt-, Blei- und Silber-Erzen im elektrischen Ofen. Nr. 108946 von 1899.

Thiel, Verfahren zur Erzeugung von Eisen unmittelbar aus Erzen im Herdofen mittels eines hoch erhitzten reduzirenden Gasstromes. Nr. 109177 von 1899.

Neuendorf, Verfahren zur Aufschliessung sulfidischer Erze; Zus. z. Pat. 103934. Nr. 109151 von 1899.

de Bechi, Behandlung zusammengesetzter Erze; Zus. z. Pat. 100242. Nr. 109152 von 1899.

The Electro-Metallurgical Comp. Limited, Verfahren zur Ueberwachung elektrolytischer Metallfällungen. Nr. 104793 von 1898.

Englische Patente.

Kirkmann, Apparat zur Gewinnung von Gold aus Erzen u. dgl. Nr. 4456 von 1898.

Riecken, elektrolytische Behandlung von Erzen und Schlämmen zur Gewinnung von Edelmetallen und Apparat dazu. Nr. 6147 von 1898.

Liebmann, Beryllium. Nr. 3497 von 1898.

Rock & Sinell, Gewinnung von Metallen aus Meerwasser. Nr. 3653 von 1898.

Aspinall & Eckströmer, Edelmetalle aus Erzen. Nr. 3795 von 1898.

Hope, Metallfällung. Nr. 7764 von 1898.

Gilmour & Young, Edelmetalle aus Erzen. Nr. 7376 von 1898.

Coehn & Salomon, Trennung des Kobalts von Nickel und anderen Metallen. Nr. 9153 von 1898.

Wright, Metallfällung. Nr. 8489 von 1898.

Bloumen geb. Humbert, Metalle. Nr. 9664 von 1898.

Chem. Fabrik v. Heyden, Quecksilbergewinnung. Nr. 13800 von 1898.

Taliaferro, Verfahren zur Gewinnung weicher Metalle, wie Zinn oder Blei aus Oxyden und Gekrätz. Nr. 26877 von 1898.

Ferraris, Verfahren zum direkten Verschmelzen sulfidischer Bleierze. Nr. 18424 von 1898.

Mach, Aluminium-Magnesium-Legirung. Nr. 24878 von 1898.

Ellershausen, Verarbeitung sulfidischer Erze. Nr. 15645 von 1898.

Hood, Extraktion von Gold und Silber. Nr. 16399 von 1898.

Angel, Ofen zur Verarbeitung sulfidischer Zinkerze. Nr. 14523 von 1898.

Armstrong, Verschmelzen komplexer sulfidischer Zink- und Bleierze. Nr. 16312 von 1898.

Armstrong, Extraktion von Zink aus seinen Erzen. Nr. 16388 von 1898.

Wolfram, Leichtmetalle, ihre wasserfreien Oxyde, Peroxyde und Cyanide. Nr. 18604 von 1898.

Bumb, Metalle und Metall-Legirungen. Nr. 6297 von 1899.

Moeller & Street, Chrom. Nr. 18743 von 1893.

Bohon, Metalle aus Erzen. Nr. 18032 von 1898.

Kurovsky, Gschwandtner & Schuster, Edelmetalle aus Erzen und Rückständen. Nr. 19168 von 1898.

Aulich, Aluminium- und Magnesium-Legirungen. Nr. 14226 von 1899.

Frenot, Verfahren und Apparat zur Herstellung von chemisch reinem Kupfersulfat und Kupfer. Nr. 15438 von 1899.

Martino & Stubbs, Verarbeitung von Erzen und Fällung von Edelmetallen aus Cyanidlösungen. Nr. 4925 von 1899.

Martino & Stubbs, Fällung von Gold aus Chlorid- oder Bromitlösung. Nr. 5034 von 1899.

de Alzugaray, Gold und Silber aus Erzen. Nr. 21395 von 1899.

Elmore, Metalle aus Erzen. Nr. 21948 von 1898.

Cowper-Coles, elektrolytische Metallfällung. Nr. 21974 von 1898.

Lavoix, Edelmetalle aus Erzen. Nr. 25983 von 1898.

Pape & Witter, Verarbeitung sulfidischer Erze. Nr. 12512 von 1899.

Patrick, Nickel-Legirungen. Nr. 26260 von 1898.

Peterson, Verfahren zur Verarbeitung sulfidischer Erze, welche Arsen, Antimon oder Tellur enthalten. Nr. 21138 von 1898.

Fischer, Aufbereitung und Amalgamation. Nr. 350 von 1899.

Gasch, Verfahren zur Herstellung von eisen- und manganfreien Zinklösungen. Nr. 21871 von 1899.

Grenfell, Legirungen von Eisen, Kupfer und anderen Metallen. Nr. 1694 von 1899.

Hutton, Verarbeitung von sulfidischen Erzen. Nr. 2712 von 1899.

Mach, Aluminium- und Magnesium-Legirungen. Nr. 5225 von 1899.

Steinhart, Vogel & Fry, elektrolytische Scheidung von Zink und Zinkoxyd. Nr. 19876 von 1898.

Steinhart, Vogel & Fry, Herstellung von wasserfreiem Zinkchlorid. Nr. 19878 von 1898.

Batchelor, Gewinnung von Zinn aus Weissblechabfällen. Nr. 2366 von 1899.

Amerikanische Patente (sämmtlich von 1899).

Emerson, Apparat zur elektrolytischen Fällung von Metallen. Nr. 617526.

Porter, Apparat zur Gewinnung von Edelmetallen aus Erzen. Nr. 617512.

Smith, elektrolytische Kupferraffination. Nr. 617886.

Smith & Lyng, Auslaugen von Erzen. Nr. 617911.

Lyte, Verfahren und Apparat zur Herstellung von Chlorzink aus Erzen. Nr. 618575.

Luce, Apparat zum Auslaugen von Erzen. Nr. 620660.

Duncan, Trennung von Gold- und Silberlösungen von Schlämmen. Nr. 623463.

Howard, Zink und Kupfer aus Erzen. Nr. 623154.

Acker, Verfahren und Apparat zur Herstellung v. Alkalimetallen. Nr. 623691.

Acker, Verfahren und Apparat zur Herstellung von Legirungen. Nr. 623692.

Acker, Verfahren und Apparat zur Herstellung von Aetzalkali. Nr. 623693.

Pelétan, Apparat zur Verarbeitung von Erzen. Nr. 623822.

Kendall, Verarbeitung von Gold- und Silbererzen. Nr. 625564 und 625563.

Body, Verarbeitung von sulfidischen Erzen. Nr. 625433.

Wohlwill, Gold. Nr. 625863 und 625864.

Schwahn, Aluminium. Nr. 626635.

Craney, Apparat zur elektrolytischen Fällung von Metallen aus Lösungen. Nr. 626972.

Pelatan, Verarbeitung von Erzen. Nr. 627442.

Luce, Metallfällung. Nr. 629134.

Hoepfner, Zink aus Erzen. Nr. 629685 und 629686.

Hood, Gold und Silber. Nr. 629905.

Hoepfner, Gewinnung von Blei, Zink oder Silber aus komplexen sulfidischen Erzen. Nr. 629856.

Gooch, Aluminium. Nr. 631253.

Becker, Edelmetalle. Nr. 630842.

Greenawald, Edelmetalle. Nr. 631040.

Smith, Verarbeitung von Gold- und Silbererzen. Nr. 635199.

Cain, Soderling und Mac Knight, Vorbereitung von Erzen für den Cyanid-Prozess. Nr. 636114.

Craney, elektrometallurgische Gewinnung von gediegen vorkommendem Kupfer. Nr. 636321.

de Raasloff, Edelmetalle. Nr. 636288.

Latimer, Edelmetalle. Nr. 636675.

Martino & Stubbs, Fällung von Gold aus Chlorid- und Bromitlösungen. Nr. 637140.

Jones, Zink aus Erzen. Nr. 639579.

Talbot, Metallraffination. Nr. 639872 und 639873.

Galvanoplastik und Galvanostegie.

Elektrolyte.

Durch Einleiten von SO_2 in die Cyankaliumdoppelsalze der zu verwendenden Metalle sollen nach Courant (D. R.-P. Nr. 105299 vom 11. September 1898) Doppelsalze entstehen, welche den Formeln:

$$Cu_2 Cy_2 \cdot 4 KCy \cdot K_2 SO_3;$$
$$Ag_2 Cy_2 \cdot 2 KCy \cdot K_2 SO_3;$$
$$Au_2 Cy_2 \cdot 2 KCy \cdot K_2 SO_3;$$
$$Zn Cy_2 \cdot 2 KCy \cdot K_2 SO_3 \text{ u. s. w.}$$

entsprechen, sehr beständig sind, hohe Leitfähigkeit besitzen und sich leicht in ausgezeichneter Reinheit herstellen lassen.

Herstellung von Metallkörpern.

In einem Artikel über Elektrogravüre berichtet Langbein (Zeitschr. f. Elektroch. 1899, Bd. V, S. 328) über die weitere Durcharbeitung des Verfahrens von Rieder zur elektrolytischen Herstellung von Prägestempeln.

Die Vorschläge der Société civile d'études du syndicat de l'acier Gérard zur Herstellung von Metallpulvern werden immer weniger wahrscheinlich. Dem deutschen Patente Nr. 89062 ist jetzt ein zweites gefolgt (D. R.-P. Nr. 101375), bei welchem von dem zerstäubten Metall wohl kaum etwas als solches wiedererhalten wird, da zur Erreichung des Zweckes ohne Zweifel eine solche Menge von Luft nöthig sein wird, dass alles Metall in Oxyd übergeführt werden würde. Wir sehen daher von der Wiedergabe der Beschreibung ab.

Zur unmittelbaren Herstellung polirter Metallblätter oder anderer Gegenstände auf elektrolytischem Wege benutzt Desolle (D. R.-P. Nr. 98468 vom 12. Aug. 1897) Kathoden, welche derartig vorbereitet sind, dass der elektrolytische Niederschlag auf ihnen nicht haftet. Sollen nach diesem Verfahren mit Edelmetall plattirte Gegenstände hergestellt werden, so schlägt man zunächst das Edelmetall nieder.

Die Kathoden erhalten die für die herzustellenden Gegenstände geeignete Form und werden mit einem Ueberzug versehen, welcher von einem elektrolytischen Bade nicht angegriffen wird. Hierauf sättigt man dieselben in dem elektrolytischen Bade an ihrer Oberfläche mit Wasserstoff, um das Anhaften des später empfangenden Niederschlages zu verhindern. Zu diesem Zwecke werden die Kathoden in einer mit saurer oder alkalischer Flüssigkeit gefüllten

Schale an dem negativen Pole angebracht und von Anoden umgeben, welche in dem Bade unlöslich und an dem positiven Pole befestigt sind. Sodann lässt man einen Strom von mindestens $2^1/_2$ bis 3 Volt Spannung während 2 bis 3 Stunden einwirken, worauf die Kathoden herausgehoben und polirt werden; dieselben sind jetzt gebrauchsfertig.

Behufs Herstellung eines Gegenstandes aus einem einzigen Metall genügt es, die vorbereitete polirte Kathode mehr oder weniger lange in dem elektrolytischen Bade zu lassen, je nachdem der Gegenstand eine grössere oder geringere Dicke besitzen soll. Will man dagegen polirte, plattirte, d. h. versilberte, vergoldete oder mit anderem Edelmetall überzogene Gegenstände herstellen, so hängt man die Kathode in ein Silber-, Gold- oder entsprechendes Bad während einer gewissen Zeit ein. Sobald der Niederschlag in genügender Stärke vorhanden ist, wird die Kathode herausgenommen, abgespült und in einem Bade von demjenigen Metall, welches den Körper des herzustellenden Gegenstandes bilden soll, in bekannter Weise so lange verstärkt, bis der hier erhaltene Niederschlag die gewünschte Dicke besitzt. Nach dem Herausnehmen wird die Kathode gewaschen und versilbert oder vergoldet, wenn der Gegenstand auf beiden Flächen Edelmetall aufweisen soll. Soll dies nicht der Fall sein, so wird die Kathode nur gewaschen und hierauf getrocknet. Der erhaltene Niederschlag kann nun mit derselben Leichtigkeit, wie ein feuchter Papierbogen von Glas, von der Kathode abgehoben werden. Man braucht jetzt nur noch die Ränder zu beschneiden, um eine handelsfähige Waare zu erhalten.

Fig. 173.

Aus den Angaben einer anderen Patentschrift von Desolle (Engl. Pat. Nr. 10317 von 1899) heben wir als besonders beachtenswerth nur den Vorschlag hervor, zur Erzeugung gleichmässiger Niederschläge auch in den zurückspringenden Theilen des Modelles gegen diese Stellen den erwärmten Elektrolyten unter Druck in scharfen Strahlen zu spritzen (Fig. 173).

Zum Schärfen von Feilen sollen dieselben als Anoden in ein Schwefelsäurebad gehängt werden. Wicks, U. S. A. Pat. Nr. 637313 vom 21. November 1899.

Metallpapier stellt Landauer in der Weise her, dass er auf einer hochpolirten Messing- oder versilberten Neusilberplatte (Alpacca) zuerst einen dünnen Antimonüberzug (aus Natriumsulfantimoniat), dann einen etwas stärkeren Kupferüberzug (aus Kupfersulfatlösung) elektrolytisch niederschlägt. Die Niederschlagszeiten werden ohne Mittheilungen über Stromdichte zu 3′ für Antimon und 30′ für Kupfer

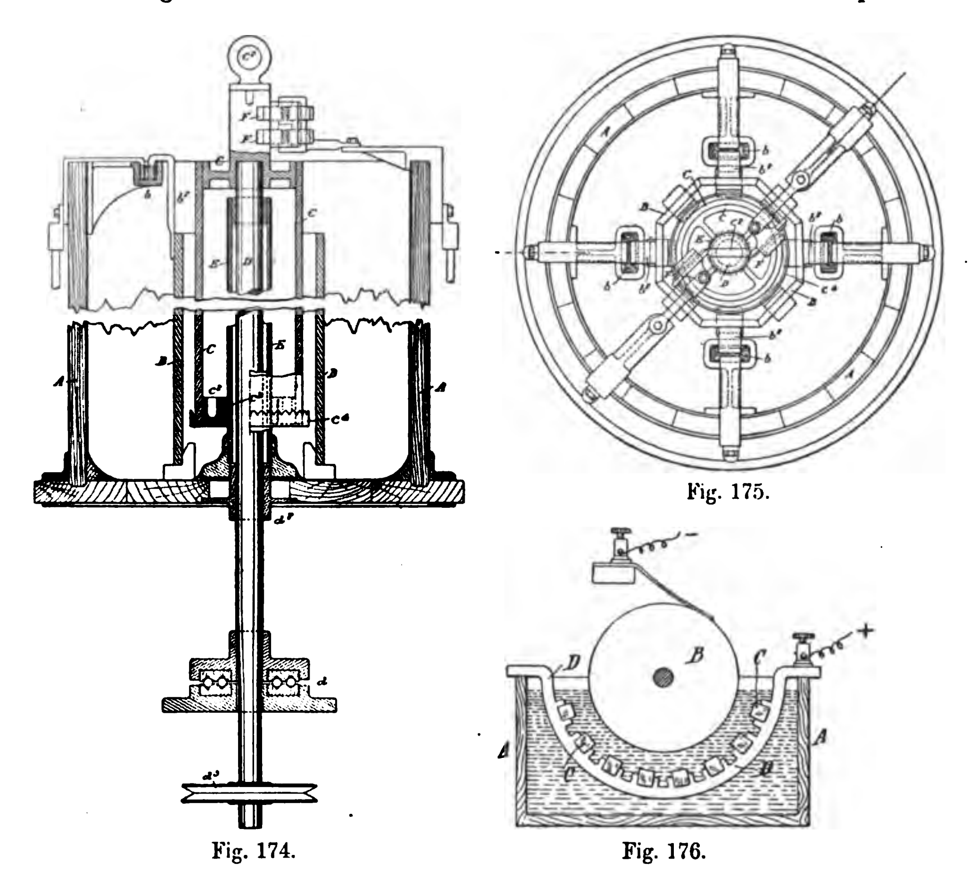


Fig. 174.

Fig. 175.

Fig. 176.

angegeben. Nach gutem Abwaschen wird dann die Kupferseite der Platte mit Papier (oder Gewebe) beklebt und letzteres dann mit den Metallniederschlägen von der Mutterplatte abgezogen. Das Papier bezw. der Stoff hat jetzt die weisse Antimonfarbe. Soll die Kupferfarbe mehr hervortreten, wird die Fällungszeit für Antimon verkürzt.

Während nach dem Elmore-Verfahren zur Herstellung cylindrischer Hohlkörper von dichter Beschaffenheit Achatkörper während der Elektrolyse die Unebenheiten der Kathode im Entstehen glatt strecken, will Cowper-Coles dies dadurch erreichen, dass er die

Kathode mit solcher Geschwindigkeit dreht, dass dadurch die nach seiner Meinung erforderliche Reibung nun zwischen Niederschlag und Lösung, statt wie bei Elmore zwischen Niederschlag und Achat entsteht.

Die Elektrodenanordnung ist aus vorstehenden Fig. 174 u. 175 ersichtlich.

Mit seinem Apparate für Metallfällungen, besonders zum Zwecke der Herstellung cylindrischer Körper will Emerson besonders eine zweckmässigere Anodenanordnung schaffen, indem er das Anodenmetall in Form von Barren *C* auf halbkreisförmigen Stützen *D* aus Blei (wohl mit Blei überzogenem festeren Metalle? — B.) um die sich drehende Kathode *B* innerhalb eines hölzernen, mit Blei ausgelegten Gefässes *A* anordnet (s. Fig. 176 auf S. 335). — Diese Anordnung ist übrigens durchaus nicht neu; sie wurde in fast genau gleicher Weise schon von der Société l'Électrolyse (vergl. Zeitschr. f. Elektroch. 1896, Bd. II, S. 428) angewandt.

Herstellung von Metallüberzügen.

Ein Verfahren der Versilberung von Aluminium von Nauhardt (D. R.-P. Nr. 100786) besteht in der Verwendung eines kalten elektrolytischen Bades, enthaltend gleiche Mengen von Silbernitrat, Cyankalium und Alkaliphosphat (Ammoniumphosphat).

Für die Herstellung galvanischer Ueberzüge auf Aluminiumgegenständen empfiehlt F. G. Loeb (U. S. A. Pat. Nr. 630246 vom 1. August 1896) zuerst eine Beize der gut entfetteten Gegenstände in Flusssäure, darauf Amalgamation und dann die elektrolytische Fällung des gewünschten Metallüberzuges.

Ein recht buntes Rezept zur Vorbereitung von Aluminiumgegenständen zur Aufnahme von Metallüberzügen und Färbungen enthält die englische Patentschrift Nr. 12390. von 1899 von Ryan.

Hope's Apparat (Engl. Pat. Nr. 7764 von 1898) enthält in einer drehbaren, sechsseitigen Trommel an die Wandungen gelegt zunächst das Anodenmetall als Blechcylinder, dann einen Cylinder aus nichtleitendem, gelochten oder gewebten Materiale, in dessen Innenwand die Kathodenleitungen in Form von Blechstreifen liegen, in diesem Raume endlich die zu überziehenden Gegenstände und endlich den Elektrolyten.

Greenfield's englisches Patent Nr. 21976 von 1897 auf einen Apparat zum Ueberziehen von Massenartikeln betrifft Halter für die zu bearbeitende Waare. Diese sämmtlich an vertikal stehenden Stäben horizontal und radial angebrachten Halter bestehen aus einfachen

Stäben für hohle Körper, aus Haken für gekrümmte Körper, aus Parallelstäben oder gelochten Blechen für Körper mit Köpfen oder Wülsten und aus Siebplatten für kleinere Sachen.

Die Neuerungen in einem Apparate von Hett (U. S. A. Pat. Nr. 637585 vom 21. November 1899) bestehen hauptsächlich in Vorrichtungen zum Einhängen und Festklemmen von Metallcylindern in ein elektrolytisches Bad, in welchem sie drehbar als Kathoden angeordnet werden sollen, um dort den gewünschten Ueberzug zu empfangen.

In Goodrich's Apparate (U. S. A. P. Nr. 635380) befinden sich die zu überziehenden Gegenstände in einer in dem Elektrolyten sich drehenden Drahtgazetrommel als Kathode mit zentral angeordneter Anode.

Nadeln, Stifte und andere Massenartikel werden zur Vernickelung in einem Apparate von Paul (Engl. Pat. Nr. 22034 von 1898) auf einer durchlässigen Unterlage mit halbzylindrischen Vertiefungen zwischen oben und unten angeordneten Anoden unter schüttelnder Bewegung als Kathoden in einer Nickellösung gehalten.

In einem Apparate von Canning (Engl. Pat. Nr. 21233 von 1898) befinden sich die mit Metall zu überziehenden Gegenstände innerhalb einer durchlochten Trommel, welche ihrerseits sammt einem Gestelle, auf dem sie drehbar angeordnet ist, in dem Elektrolysirbehälter steht. Besonders Bemerkenswerthes weist die Konstruktion nicht auf.

Deutsche Patente.

Weil & Levy, Herstellung galvanischer Metallüberzüge auf Aluminium. Nr. 102965 von 1898.

v. Mazrimmen, Elektrolyt zum Vergolden von Metallen. Nr. 103155 von 1898.

Basse & Selve, Verfahren zur Plattirung von Aluminium oder aluminiumreichen Legirungen mit anderen Metallen. Nr. 103560 von 1897.

Hammesfahr, Verfahren, Stahlwaaren aller Art zur Verhinderung der Oxydation vor dem Härten galvanisch zu überziehen. Nr. 105027 von 1896.

Courant, Elektrolyt für cyankalische Bäder. Nr. 105299 von 1898.

Beckmann, rotirende Vorrichtung zur Massengalvanisirung sperriger Gegenstände. Nr. 106052 von 1899.

Pharmazeutisches Institut Ludwig Wilh. Gans, Verfahren zur Herstellung von Blattedelmetallen. Nr. 106519 v. 1898.

Société Anonyme „Le Ferro-Nickel“, Verfahren zum Versilbern von Eisen und Eisenlegirungen, insbesondere Ferronickel, Nickelstahl u. dgl. Nr. 107248 von 1899.

Englische Patente.

Nauhardt, Verfahren zur Herstellung einer elektrolytisch gefällten Metallhaut auf Aluminium. Nr. 23545 von 1898.

Landauer, elektrolytische Herstellung von Metallpapier. Nr. 15573 von 1898.

Schaefer, Apparat für galvanische Metallüberzüge. Nr. 2496 von 1899.

Desolle, Apparat und Verfahren für Metallüberzüge. Nr. 10317 von 1899.

Fiedler, Versilberung. Nr. 6589 von 1899.

Ryan, schützende und färbende Ueberzüge auf Aluminium. Nr. 12390 von 1899.

Thorntong & Canning. Metallüberzüge. Nr. 21233 von 1898.

Fiedler, Versilberung. Nr. 14324 von 1899.

Paul, Apparat zum Vernickeln. Nr. 22034 von 1897.

Davis, Herstellung von mit Blei ausgelegten oder überzogenen Röhren. Nr. 23179 von 1898.

Marino, elektrolytische Bäder. Nr. 22622 von 1898.

Amerikanische Patente.
Sämmtlich von 1899.

Cowper-Coles, Verzinken von Eisen. Nr. 623888.

Blackman, Verfahren und Apparat zur Herstellung von Metallüberzügen. Nr. 626361.

Löb, Vorbereitung von Aluminium für galvanische Ueberzüge. Nr. 630246.

Goodrich, Apparat für galvanotechnische Zwecke. Nr. 635380.

Braddock, Apparat für galvanotechnische Zwecke. Nr. 636750.

Hett, Apparat für galvanotechnische Zwecke. Nr. 637585.

Wicks, Apparat zum Schärfen von Feilen durch Elektrolyse. Nr. 637313.

Anorganische Verbindungen.

Sulfide.

Strontium- und Calciumsulfide kann man nach Mourlot (Compt. rend. 1899, **127**. 408) geschmolzen und krystallisirt erhalten, wenn man die amorphen Sulfide in einem Kohlenschiffchen ca. 3 Minuten lang, bis sie eben geschmolzen sind, einem Strome von 1000 Ampère und 50 Volt im elektrischen Ofen unterwirft, oder wenn man eine grössere Menge eines innigen Gemisches der betreffenden Sulfate mit Kohle höchstens vier Minuten lang mit einem Strome von gleicher Stärke erhitzt. Nach dem Erkalten findet man die Sulfide zu krystallinischen Massen erstarrt; die Form der Krystalle gehört dem kubischen System an. Die Dichte der Strontiumverbindung beträgt 3,7, die der Calciumverbindung 2,8, bei 15° in Terpentinöl bestimmt.

In ihrem chemischen Verhalten zeigen sie sich durchaus analog dem krystallisierten Baryumsulfid und wie dieses weniger veränderlich und angreifbar als die entsprechenden amorphen Sulfide. Von Sauerstoff werden sie bei Rothgluth, von Oxydationsmitteln schon bei gelindem Erhitzen zu den betreffenden Sulfaten oxydirt. Beim Erhitzen mit Kohlenstoff im elektrischen Ofen mittels eines Stromes

von der oben erwähnten Stärke werden sie schon in zehn Minuten unter fast völligem Verluste des Schwefels in die betreffenden Carbide umgewandelt. Aus diesem Grunde darf bei ihrer Darstellung nur drei bis vier Minuten erhitzt werden, da sonst das Produkt Kohlenstoff aus dem Kohlengefäss aufnimmt und sich mit Carbid verunreinigt.

Magnesiumsulfide wurden ebenfalls durch Mourlot (Compt. rend. 1899, **127**. 180) erhalten, indem er entweder Magnesiumpulver, mit etwas Schwefel gemengt, in einem Schwefelwasserstrom im Gebläseofen erhitzte oder längere Zeit bei 1200° Schwefelwasserstoff über wasserfreies Magnesiumsulfat oder über Magnesia leitete. Erhitzt man nun das amorphe Sulfid in einem Kohleschiffchen im elektrischen Ofen mittels eines Stromes von 1000 Amp. und 50 Volt, so schmilzt es und erstarrt beim Abkühlen krystallinisch. Beim Erhitzen eines Gemisches von Magnesiumsulfat mit Kohle im elektrischen Ofen wird das Sulfat nur unvollständig zu Sulfid reduzirt, zum Theil in Magnesia verwandelt.

Dagegen lässt sich das krystallisirte Sulfid auch durch Erhitzen eines molekularen Gemenges von wasserfreiem Magnesiumchlorid und Zinnmonosulfid im elektrischen Ofen mittels eines Stromes von obiger Stärke erhalten, wobei Chlorzinn sich verflüchtigt. Das geschmolzene Sulfid erstarrt beim Erkalten zu gelblichen, glänzenden Kugeln von krystallinischem Bruche, die bisweilen mit kubischen Krystallen ausgekleidete Drusen enthalten; seine Dichte beträgt bei gewöhnlicher Temperatur 1,85, in Terpentinöl gemessen, von dem es nicht verändert wird. Sein chemisches Verhalten zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem des krystallisirten Baryumsulfids. Ebenso wie dieses ist es weit weniger zersetzlich als die entsprechende amorphe Modifikation; es unterscheidet sich aber von der Baryumverbindung wesentlich durch seine Indifferenz gegen Kohlenstoff, von dem es auch unter der längeren Einwirkung eines Lichtbogens von 1000 Ampère und 50 Volt in keiner Weise angegriffen wird; es gehört also zu den auch bei hohen Temperaturen beständigen Sulfiden. Wasser wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam auf das krystallisirte Sulfid ein, während es das amorphe sofort zersetzt. Von Wasserdampf wird dagegen auch das erstere in Magnesia und Schwefelwasserstoff zersetzt.

Calciumnitrid.

Bei seinen Versuchen zur Herstellung des Calciumnitrids stellte Moissan (Compt. rend. 1899, **127**. 497) fest, dass beim Ueberleiten von trockenem, reinem Stickstoff über krystallisirtes Calcium erst

beim Erwärmen das Gas langsam unter Gelbfärbung des Metalles aufgenommen wird.

Die Intensität der Reaktion steigert sich mit der Erhöhung der Temperatur, bis die Masse bei beginnender Rothgluth aufglüht und verbrennt. Zur vollständigen Umwandlung ist aber längere, mindestens zwei Stunden dauernde Erhitzung mittels des Gebläses nothwendig. Nach dem Erkalten erhält man das Nitrid als zusammengesinterte, tief orangegelbe Masse, welche aus mikroskopischen, braungelben, durchsichtigen Kryställchen besteht und stellenweise die Spuren einer begonnenen Schmelzung zeigt. Der Schmelzpunkt des Nitrids muss also bei ca. 1200° liegen. Seine Dichte beträgt bei 17° 2,63, seine Zusammensetzung Ca_3N_2. Die gelbe Farbe des Nitrids erklärt die Thatsache, dass das nach den alten Methoden hergestellte metallische Calcium stets gelb erhalten wurde, da dasselbe während seiner Darstellung wahrscheinlich stets Stickstoff aufgenommen hatte und daher mit dem gelben Nitrid verunreinigt war. Das Nitrid ist ein sehr reaktionsfähiger Körper, wird in der Wärme von den Halogenen, von Sauerstoff, Schwefel, Phosphor leicht in die entsprechenden Calciumverbindungen verwandelt. Desgleichen wird es in der Hitze von Wasserstoff unter Bildung von weissem Calciumhydrid und Ammoniak, von Stickoxyd in Aetzkalk und Stickstoff zersetzt. Von Kohlenstoff wird es bei 800° nicht angegriffen, bei 1200° in einer Stickstoffatmosphäre theilweise in Calciumcyanid, bei der Temperatur eines Lichtbogens von 950 Ampère und 45 Volt im elektrischen Ofen dagegen völlig in Calciumcarbid übergeführt. Gegen die Alkalimetalle ist es auch bei Rothgluth (im Vakuum) indifferent, ebenso gegen kochende, wasserfreie Säuren. Von verdünnten Säuren wird es dagegen leicht unter Bildung der betreffenden Calcium- und Ammonsalze gelöst. Von absolutem Alkohol wird es (bei abgehaltener Luft) allmählich unter Ammoniakabspaltung in Calciumäthylat verwandelt. Am interessantesten ist sein Verhalten gegen Wasser, von dem es schon in der Kälte unter heftiger Reaktion in Calciumhydrat und Ammoniak zersetzt wird, eine Reaktion, welche vielleicht später zur technischen Ueberführung des atmosphärischen Stickstoffs in Ammoniak von Bedeutung werden kann, wenn einmal die direkte Gewinnung von Calcium im grossen aus Kalk auf elektrochemischem Wege gelungen ist.

Phosphide.

Unter Hinweis auf unsere früheren Mittheilungen über die Reduktion von Phosphaten (dieses Jahrbuch **4**, 264 und **5**, 353) wird eine Mittheilung von Moissan (Compt. rend. 1899, **128**, 787),

von Interesse sein, nach welcher er die Bedingungen ermittelt hat, unter denen Calciumphosphat ohne Austreibung des Phosphors nur zu Calciumphosphid reduziert wird.

Aus einem Gemisch von 310 g trockenem Phosphat und 96 g Kohle werden mit Hilfe von etwas Terpentinöl kleine Cylinder geformt, die zunächst im Perrot-Ofen erhitzt und dann vier Minuten lang im Kohlentiegel des elektrischen Ofens einem Strome von 950 Ampère und 45 Volt unterworfen werden. Dauert die Erhitzung nur so lange, so verflüchtigt sich fast gar kein Phosphor, und man erhält nach dem Erkalten das Phosphid als zusammengeschmolzene Masse von krystallinischem Bruch, welche sich leicht von den Tiegelwänden ablösen lässt. Hat man die Erhitzung nicht lange genug vorgenommen, so findet man im Tiegel gut ausgebildete Kryställchen des Phosphids in dem noch nicht zur Reduktion gelangten geschmolzenen Phosphat eingebettet. Erhitzt man andererseits zu lange, so zersetzt sich nach und nach das gebildete Phosphid vollständig unter Ausstossung von Phosphordämpfen und Umwandlung in Calciumcarbid durch Aufnahme von Kohlenstoff aus dem Tiegel.

Das Phosphid — sowohl das krystallisirte als das amorphe — ist im fein vertheilten Zustande rothbraun, schmilzt nur bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens, besitzt die Dichte 2,51 bei 15° und die Zusammensetzung Ca_3P_2. Es wird in der Wärme von den Halogenen, den Halogenwasserstoffen, von Sauerstoff und den oxydirenden Salzen leicht zerlegt, gegen Wasserstoff, Stickstoff, Arsen, Bor, Kohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Ammoniak ist es bei 700° noch beständig, von Stickstoff wird es bei 1200° dagegen langsam unter Bildung des Nitrids angegriffen; Kohlenstoff treibt, wie schon erwähnt, bei der Hitze des Lichtbogens den Phosphor aus. Stickstoffdioxyd und Stickoxyd zersetzen das Phosphid in der Wärme unter Feuererscheinung unter Bildung von Kalk und geringen Mengen des Nitrids. Wasserfreie Säuren sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne jede Einwirkung, ebenso Alkohol, Aether, Benzol, Terpentinöl. Von Wasser wird dagegen das Phosphid schon in der Kälte unter Bildung von Kalkhydrat und Phosphorwasserstoff zerlegt; sein Verhalten gegen Wasser ist also dem der anderen mit Hilfe des elektrischen Ofens erhältlichen binären Verbindungen des Calciums — des Hydrids, Nitrids, Carbids, Arsenids und Antimonids — durchaus analog.

Arsenide.

Die Herstellung des Calciumarsenides gelang nach Angaben von Lebeau (Compt. rend. 1899, **128**, 95) durch Reduktion des ent-

sprechenden Arseniates. Mischt man zehn Theile Calciumarseniat mit drei Theilen feinst vertheiltem Kohlenstoff innigst zusammen, presst das Gemisch unter Zusatz von Terpentinöl zu Kuchen, erhitzt dieselben zunächst im Perot-Ofen und dann im Kohletiegel des elektrischen Ofens mit einem Strome von 950 bis 1000 Ampère bei 45 Volt zwei bis höchstens drei Minuten lang, so erhält man Arsencalcium als zusammengeschmolzene Masse vom Aussehen des Calciumcarbids; unter dem Mikroskop erscheint es aus rothbraunen, durchscheinenden Partikelchen zusammengesetzt. Arsencalcium bildet sich auch, wie schon H. Moissan fand, beim Ueberleiten von Arsendämpfen über erhitztes krystallisirtes Calcium bei Rothgluth unter Feuererscheinung. Bei dieser Reaktion behält das Produkt die Krystallform des Metalles bei und zeigt schwachen Metallglanz, der von einer dünnen, beim Abkühlen auf der Oberfläche niedergeschlagenen Schicht von metallischem Arsen herrührt. Arsencalcium ist nicht sehr hart, ritzt kein Glas; seine Dichte beträgt bei 15° 2,5. Es besitzt die Zusammenstellung As_2Ca_3.

Das Arsenid wird von den Halogenen leicht zersetzt, von Fluor unter Feuererscheinung; gegen Wasserstoff ist es auch bei 700 bis 800° indifferent; von trockener Luft und trockenem Sauerstoff wird es in der Kälte nicht verändert, in der Hitze dagegen wird es je nach der Menge des Sauerstoffes unter Feuererscheinung zu Arseniat oxydirt, oder in Kalk und sublimirendes Arsentrioxyd oder auch metallisches Arsen zerlegt. Mit Schwefel erhitzt bildet es bei Rothgluth ein Doppelsulfid. — Die Halogenwasserstoffe reagiren bei Rothgluth unter Bildung der betreffenden Haloïde; von Oxydationsmitteln wird das Arsenid leicht angegriffen, auch wirkt es auf Schwermetallhaloïde zersetzend, nicht aber auf die Alkalihaloïde. Mit Kohlenstoff reagirt es auch bei 1000° noch nicht, in der Hitze des elektrischen Ofens wird es aber von Kohle bei genügend langem Erhitzen (acht bis zehn Minuten) unter völliger Eliminirung des Arsens in Calciumcarbid übergeführt. Daher enthält das im Ofen bereitete Arsencalcium stets, auch wenn die Erhitzung höchstens drei Minuten gedauert hatte, etwas Calciumcarbid.

Interessanter Weise verhält sich das Arsenid gegen Wasser durchaus analog dem Carbid; das im elektrischen Ofen hergestellte Arsenid wird nämlich von Wasser schon in der Kälte quantitativ in Kalk und reinen Arsenwasserstoff zerlegt. Da die Entwicklung sehr regelmässig verläuft, bildet die Reaktion die beste Darstellungsmethode des Gases. Bei dem synthetischen Arsenid verläuft die Reaktion etwas anders, nämlich sehr heftig; in Folge dessen wird ein Theil

des Arsens in festen, braunen Arsenwasserstoff übergeführt, und das entwickelte Gas enthält bis zu 8 % Wasserstoff. Da die Zersetzung des Arsenids auch schon durch die Luftfeuchtigkeit erfolgt, muss die letztere bei seiner Handhabung und Aufbewahrung wegen der Giftwirkung des Gases möglichst ausgeschlossen werden.

Carbide.

Calciumcarbid.

In seinen Artikeln über den Bau elektrischer Oefen (vergl. Zeitschr. f. Elektrochemie 1896/97, **3**, sowie das im Verlage von W. Knapp erschienene Buch über elektrische Oefen) weist Borchers auf die Möglichkeit der Ausbildung der Widerstandsöfen zu kleinen Schachtöfen hin. Wir sehen aus dem Abschnitte „Elektrothermische Vorrichtungen", dass in dieser Richtung Fortschritte gemacht worden sind. Die Vorzüge des Schachtofenbetriebes liegen bekanntlich in der Möglichkeit der Vorwärmung der Beschickung durch die Abgase, also in der besseren Wärmeausnutzung. Ein derartiger Betrieb verlangt aber als Grundbedingung zu seiner Durchführung eine grobkörnige Beschickung, welche einen nicht zu grossen Theil an feinkörnigem, pulverigen Materiale enthalten darf. Noch bestimmter wurde die Zweckmässigkeit der Verwendung grobkörnigen Materiales in Borchers' deutscher Patentschrift Nr. 104954 vom 16. Decbr. 1898 ausgesprochen. In dem hier beschriebenen Verfahren bricht Borchers vollständig mit der bisher gewohnten Arbeitsweise der elektrischen Carbidgewinnung, indem er nicht nur die Verwendung grobkörnigen Materiales empfiehlt, sondern sogar verlangt, dass Kalk und Kohle getrennt in den Ofen eingebracht werden und zwar so, dass die Gesammtmenge der Reaktionskohle als Erhitzungswiderstand dient. Nun ist ja leicht einzusehen, dass bei einem Verfahren, bei welchem Reaktion und Schmelzvorgang so nahe aneinander liegen, mag man Lichtbogen- oder Widerstandserhitzung anwenden, auch ohne Schachtofenbetrieb selbst in ganz flachen Schmelzheerden eine pulverförmige Beschickung auf eine Schmelze aufgegeben, auf deren Oberfläche noch vor dem Niederschmelzen der Beschickung die Reaktion beginnt, ganz bedeutende Verluste durch Verstauben erleiden muss und allen jenen störenden Veränderungen unterworfen ist, welche beim Auftreten von Gasen unter und in einem Staubhaufen unvermeidlich sind. Ohne Zweifel ist man in der Grosspraxis schon längst von der Verwendung pulverigen Materiales abgekommen; wenn auch erst in diesem Jahre durch die Mittheilungen von Liebetanz (Zeitschr. f. Elektrochemie 1899, **6**, 117) und Carlson (Zeitschr. f.

Elektrochemie 1899, 6, 324) Angaben darüber in die Oeffentlichkeit gelangt sind. Die Technik hat naturgemäss kein Interesse daran, ihre Erfahrungen möglichst schnell der Oeffentlichkeit zu übergeben. So fehlerhaft es anfangs war, unnöthig lange an der durch Patentrezepte vorgeschriebenen innigen Mischung der fein pulverisirten Rohstoffe festzuhalten, so fehlerhaft ist es, wenn jetzt Normen über die zweckmässigste Korngrösse aufgestellt werden. Die Korngrösse der Rohstoffe, die Frequenz der Aufgichtungen und die Grösse der einzelnen Gichten ist abhängig von den Ofendimensionen, von der gewählten Erhitzungsart, von der Betriebsart, d. h. ob unterbrochener oder Dauerbetrieb gewünscht wird, und nicht zum Mindesten von der Beschaffenheit der Rohmaterialien selbst.

Kalk und Kalk sind vom praktischen Gesichtspunkte aus oft recht verschieden geartete Produkte, und grösser noch sind die Varietäten dessen, was wir bei theoretischen Erörterungen unter dem Namen Kohle zusammenfassen. Abgesehen von den beiden hauptsächlich in Betracht kommenden Arten: Koks und Holzkohle, haben wir unter diesen wieder alle Grade der Porosität bis zu einer dem Graphit nahen Dichte und Leitfähigkeit, mit weiteren durch den Aschengehalt bedingten Abstufungen. Fast komisch muss es zunächst vom rein chemischen Standpunkte aus erscheinen, wenn man hört, dass Holzkohle selbst dort, wo sie zu gleichen Preisen (bezogen auf den Kohlenstoffgehalt) wie Koks zu haben ist, von Carbidfabrikanten verworfen wird. Welche Kokssorte kann in ihrem Reinheitsgrade den Vergleich mit der schlechtesten Holzkohle aushalten? Aber auch vom technischen Standpunkte aus ist das Vorurtheil einzelner Carbidtechniker gegen Holzkohle ein ganz unbegründetes. Man mache heute einem Hochofenwerke das Anerbieten, ihm Holzkohle in ausreichender Menge zu gleichen Preisen zu liefern, wie Koks. Keinen Augenblick würde man zögern, die Kokshochöfen ausser Betrieb zu setzen und Holzkohlenhochöfen anzublasen. Die Eisenindustrie ist nicht zu Koks als dem besseren Reduktionsmittel übergegangen; sie that es, der Noth gehorchend. Einzelne der neueren Carbidwerke sind in der glücklichen Lage Holzkohle so billig oder billiger zu beziehen, wie den unreineren Koks; sie benutzen Koks; denn Holzkohle erfordert eine Abweichung von dem Arbeits-Schema X. Nun, die Carbidindustrie ist noch jung; sie muss ihre Techniker zum Theil noch dazu erziehen, sich nicht nur über Einzelheiten einer an sich guten Laboratoriumsvorschrift hinwegzusetzen, sondern auch mit den unter anderen Verhältnissen als zweifellos richtig erkannten Betriebsbedingungen im rechten Augenblicke zu brechen.

Hanekop giebt in der Zeitschr. f. angewandte Chemie (1899, S. 592) einige Belege für die Verwendbarkeit der Holzkohle, die Referent nur bestätigen kann.

Um Holzkohle, Torfkohle oder Koks für die Carbidfabrikation geeigneter zu machen, sollen nach Schmidt (Engl. P. Nr. 18263 von 1899) über das glühende Material kohlenstoffhaltige Gase geleitet oder Substanzen in die Glühretorten gebracht werden, aus denen sich derartige Gase entwickeln. Auf diese Weise soll eine graphitartige, für die Carbidfabrikation ganz besonders geeignete Kohle erhalten werden! — Auf diese Weise wird übrigens das Rohmaterial für die Carbidfabrikation ganz ohne Noth vertheuert. Koks, wenn er aschenarm und trocken genug ist, eignet sich durchweg ohne jede weitere Vorbereitung für den Carbidofen bei allen Arbeitsmethoden. Holzkohle ist aber ihrer Reinheit wegen noch viel besser wie Koks zur Carbidfabrikation geeignet, wenn man nur den Kalk in richtiger Korngrösse anwendet und die Beschickung so in den Ofen einbringt, dass ein Verstauben von Feinkohle und Kalkpulver nicht geradezu begünstigt wird.

In Deutschland hat Memmo auf ein Verfahren nebst Ofen zur Gewinnung eines industriell verwerthbaren Gases bei der Calciumcarbidfabrikation ein Patent erhalten (D. R. P. Nr. 105386 vom 2. September 1897). Arbeitsweise und Ofen sind dieselben, welche wir nach dem englischen Patente (Nr. 14022 von 1897) schon auf S. 331 Band 5 dieses Jahrbuches beschrieben haben. Auf die Vorzüge der Ofenkonstruktion haben wir ebenfalls dort verwiesen. Unbegreiflich erscheint es uns, wie einestheils der Erfinder die wirklichen Vorzüge seines Ofens in der deutschen Patentschrift so sehr in den Hintergrund stellen konnte, indem er das Hauptgewicht der Ansprüche auf die Gewinnung eines verwerthbaren Abgases legte, andrerseits aber auch, wie das deutsche Patentamt neben der an sich höchst beachtenswerthen Ofenkonstruktion den Anspruch 1, das Verfahren betreffend, zulassen konnte. Zur Carbidfabrikation verwendbare Calciumverbindungen sind bekanntlich: Kalk, frisch gebrannt, wie auch ganz oder theilweise zu Hydrat gelöscht, und Calciumcarbonat in den meisten seiner Vorkommen. Die ganz unvermeidlichen Reaktionsgase sind bei Benutzung wasserfreien Kalkes Kohlenoxyd, bei Benutzung ganz oder theilweise hydratisirten Kalkes, Kohlenoxyd und Wasserstoff und bei Benutzung von Carbonaten endlich wieder Kohlenoxyd. Referent hat bei seinen eignen Versuchen Abgase mit 60—80% Kohlenoxyd und einem mit dem Wassergehalte des Kalkes schwankenden Wasserstoffgehalte bei der

Carbidfabrikation erhalten, also Gase, welche direkt in Gasmotoren oder als Heizgase verwendbar sind. Soll nun der Carbidfabrikant, welcher sparsam genug ist oder sein muss, die Abgase seiner Oefen nicht nutzlos in den Abzugskanälen verbrennen zu lassen, Herrn Memmo eine Lizenzgebühr zu entrichten haben? Die Entstehung von nutzbaren Abgasen ist nicht eine Erfindung Memmo's, sondern eine nothwendige Folge der Fabrikation von Calciumcarbid aus allen dazu praktisch verwendbaren Rohstoffen. Die Erzeugung nutzbarer Abgase wird auch dadurch nicht zu einer Erfindung, wenn Memmo seine Rohstoffe feuchter in den Ofen bringt, wie dies andere Fabrikanten vorziehen; die Reaktion der Bildung von Wassergas bleibt die alte. Ausser dem Apparate ist in der Patentschrift nichts Patentirbares vorhanden; am allerwenigsten ein neues Verfahren der Wassergaserzeugung.

Auf das in mehreren Staaten, auch in Deutschland patentirte Verfahren Landin zur Herstellung eines für die Carbiderzeugung geeigneten Rohmaterials gehen wir nur deshalb ganz kurz ein, weil es ein besonders auffälliges Beispiel dafür bildet, dass man die alltäglichsten Manipulationen zu Erfindungen stempeln lassen kann. So sollen in diesem Falle die Rohstoffe für Calciumcarbid, die auch einen Zusatz von Flussmitteln wie Chlorcalcium und Flussspath erhalten, nach Beimengung von 5 bis 10 % Plastizität gebender kohlenwasserstoffhaltiger Materialien, zu deutsch Theer, zu Ziegeln gepresst und am besten unter Druck einer Temperatur von etwa 450° bis zur erfolgenden Sinterung ausgesetzt werden. — Ein Kommentar hierzu ist vor Fachleuten überflüssig.

Auch die übrigen während des Jahres 1899 in die Oeffentlichkeit gelangten Verbesserungsvorschläge für die Carbiderzeugung sind theils bedeutungslos, theils beruhen sie auf irrigen Voraussetzungen. So hat besonders das etwas vorzeitig in die Oeffentlichkeit gelangte Gerücht von der Möglichkeit der Herstellung von Calciumcarbid ohne Elektrizität einige „Erfindungen" gezeitigt, die in mehr als einer Bedeutung des Wortes „erfunden" sind.

So ergiebt z. B. Wolff's Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbid (D. R. P. Nr. 105631) ohne Anwendung des elektrischen Stromes, darin bestehend, dass dem Gemische von Kalk und Kohle pulverisirtes Aluminium zugesetzt und die Masse durch einen Zünder von hoher Wärmeleistung zur Entzündung gebracht wird, soweit eine Reaktion überhaupt eintritt, nur Aluminiumcarbid, was sich bekanntlich auf weniger umständlichem und kostspieligem Wege herstellen lässt.

In diesem Falle mag ja die Freude des Herrn Erfinders, überhaupt ein Carbid erhalten zu haben, die Voreiligkeit in der Anmeldung eines Patentes auf eine erhoffte, in Wirklichkeit aber nicht eintretende Reaktion noch bis zu einem gewissen Grade entschuldigen; der folgende Fall steht aber wohl unerreichbar da:

Woods und Byrom (Engl. P. Nr. 10021 von 1898) stellen Wasserstoff und wasserstoffreiche Kohlenwasserstoffe her, um mit diesen als Brennstoffen durch direktes Einblasen der Flamme in Mischungen von Kalk und Kohle diese auf ihre Reaktionstemperatur (mindestens 2500°) zu bringen. Nun versuche man sich zunächst vorzustellen, wie es die Erfinder angefangen haben, Wasserstoff bei Temperaturen von 2500° bis 3500° zur Verbrennung zu bringen. Vielleicht können die Herren jetzt auch Auskunft über den Verbleib des Kohlenstoffes ihrer Kalk-Kohle-Mischung geben, wenn sie inzwischen erkannt haben, dass schon in der Nähe von 1000° die dem patentgemässen Verlaufe der Carbidbildung etwas gefährliche Reaktion

$$C + H_2O = CO + H_2$$

mit grösster Lebhaftigkeit vor sich geht und leider nicht nur dem Kohlenstoffe der Beschickung den Weg aller Gase weist, sondern auch von der durch Verbrennung von Wasserstoff zuvor erzeugten Wärme einen grossen Theil wieder verbraucht.

Bei der Untersuchung der Eigenschaften des Calciumcarbides hat Moissan (Compt. rend. 1899, 127, 917) gefunden, dass chemisch reines Calciumcarbid farblos und durchscheinend ist. Die Färbung des technischen Calciumcarbids soll durch Verunreinigungen von Eisenverbindungen hervorgerufen werden. Er erhielt das reine Carbid durch Erhitzen des reinen krystallisirten Calciummetalls oder des daraus bereiteten Nitrids oder Hydrids mit reinem (durch Verbrennung von Acetylen gewonnenem) Kohlenstoff auf dunkle Rothgluth, endlich durch Erhitzen der Verbindung $Ca_2C \cdot C_2H_2 \cdot 4\,NH_3$. (Diese letztere stellte Moissan durch Einwirkung von trockenem Acetylen auf eine Lösung von reinem Calcium in flüssigem, trockenem Ammoniak bei —60° dar, wobei Aethylen frei wird. Sie bildet weisse, durchsichtige, prismatische Krystalle, zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 150° unter Zurückbleiben von Calciumcarbid, und wird von Wasser auch in der Kälte unter Feuererscheinung zerlegt.) Schmilzt man das weisse, reine Carbid mit einer Spur Eisen im elektrischen Ofen, so zeigt es nach dem Erstarren das Aussehen und die röthlich dunkle Farbe des technischen Carbids.

Ueber die Kosten der Carbidgewinnung gehen die in die Oeffentlichkeit gelangten Angaben nach wie vor weit auseinander. So wies z. B. auch Liebetanz in einem auf dem zweiten Acetylenkongress in Budapest (22. Mai 1899) gehaltenen Vortrage, welcher im Wortlaut in der Zeitschr. f. Elektrochemie 1899, **6**, 117, abgedruckt ist, darauf hin, dass die durch Berechnung und praktische Resultate erhaltenen Angaben zwischen 9,38 und 3,44 kg pro 24 elektrische PS.-Stunden schwanken.

Dass die erstere Zahl jemals praktisch erreicht werden würde, ist auch von dem eben genannten Autor schon in Abrede gestellt worden. Zwar ist diese Frage in Ermangelung wirklich unparteiischer Mittheilungen über praktisch erzielte Resultate grossen Maassstabes noch immer nicht endgültig entschieden, doch kommen diejenigen Resultate, welche dem Verfasser dieses Abschnittes bekannt geworden sind, immer noch am allernächsten der Angabe, welche Borchers im Jahre 1895 (vergl. dieses Jahrbuch **1**, 239) auf Grund ganz kleiner Versuche den stark übertriebenen Mittheilungen über die Willson'sche Fabrik entgegenhielt. Die damals durch Borchers ermittelte Ausbeute betrug, auf 24 elektrische PS.-Stunden umgerechnet, 4,1 bis 4,4 kg Calciumcarbid. Obwohl wir von höheren Garantien gehört haben, so ist uns bis jetzt noch keine Fabrik bekannt geworden, welche praktisch ein wesentlich besseres Resultat aufzuweisen hätte. Zu verwundern ist, dass das obige, auch in grösseren Betrieben erreichte Ausbeuteverhältniss von Borchers mit Maschinen von nur 2 bis 6 elektrischen PS. festgestellt wurde.

Bezüglich der übrigen Angaben von Liebetanz mag auf das Original verwiesen sein.

Unter Anrechnung von 10 % Energieverlusten in Kontakten, Elektroden, Ofenwandungen u. dergl. verlangt Gin nach einer im Éclairage Électrique 1899, **18**, 188 veröffentlichten Berechnung 5,63 kg Calciumcarbid pro 24 Kilowattstunden, was mit den oben von Borchers angegebenen wirklich gefundenen Werthen gut übereinstimmt.

Ueber die Einrichtungen der Calciumcarbidfabrik zu Meran bringt Éclairage Électrique 1899, **18**, 172 einen ausführlichen Bericht mit Abbildungen. Eine deutsche Bearbeitung mit Wiedergabe der Abbildungen ist in der Zeitschr. f. Elektrochemie, 1899, enthalten. — Man ist hier auf eine Ausbeute von 5,2 kg Carbid in 24 PS.-Stunden gekommen.

Was den gegenwärtigen Stand der Carbid-Industrie betrifft, so sind zu Anfang des Jahres 1899 von Borchers für einen Bericht

an die Deutsche Elektrochemische Gesellschaft umfassende Erhebungen durch direkte Anfragen an die in Frage kommenden Werks- und Gesellschaftsdirektionen gemacht worden. Eine vollständige Wiedergabe des Berichtes an dieser Stelle ist wegen der umfangreichen Tabellen nicht gut angängig; wir verweisen daher wegen der Einzelheiten auf den Originalbericht in der Zeitschrift für Elektrochemie, 1899, **6**, 61 ff. Wenn schon das Gesammtbild der Entwicklung der elektrochemischen Industrie die erfreulichsten Fortschritte in der Ausnutzung bisher schwer verwerthbarer Naturkräfte zeigt, so fällt der Löwenantheil an diesen Erfolgen der Carbid-Industrie zu. Die im Jahre 1899 fertiggestellten und im Bau begriffenen, für die Herstellung von Calciumcarbid bestimmten Kraftanlagen entsprechen einer Leistungsfähigkeit, welche aus der folgenden, nach den wichtigeren Ländern geordneten Tabelle ersichtlich ist.

Länder	Carbidproduktion	
	Gewicht t	Werth ℳ
Amerika.		
Canada	1 500	450 000
Vereinigte Staaten	60 000	18 000 000
Europa.		
Deutschland	12 444	3 733 200
England	8 100	2 430 000
Frankreich	35 000	10 500 000
Italien	29 450	8 835 000
Norwegen	24 500	7 350 000
Oesterreich	21 000	6 300 000
Russland	6 000	1 800 000
Schweden	25 000	7 500 000
Schweiz	28 250	8 475 000
Spanien	5 000	1 500 000

Da wir in der vorstehenden Tabelle pro Tonne Calciumcarbid eine Jahrespferdekraft in Anrechnung gebracht haben, so ist aus der ersten Spalte auch gleichzeitig die Anzahl der vorläufig für die Carbidfabrikation mobil gemachten Kräfte zu ersehen. Es ist ja natürlich, dass für diese Fabrikation in erster Linie die schon so lange einer rationellen Ausnutzung harrenden Wasserkräfte in Anspruch genommen sind. Deutschland ist in dieser Beziehung nicht sehr reich ausgestattet; Frankreich steht dagegen mit den ihm besonders aus den Alpen an der schweizerischen und italienischen Grenze in Savoyen und der Dauphine unter beträchtlichen Gefällen zuströmenden Wasserläufen bezüglich der Entwicklung der Carbid-Industrie an erster

Stelle; aber schon das kommende Jahr wird voraussichtlich beträchtliche Verschiebungen in diesen Zahlen bringen. Wir verweisen hier auf die Worte, mit denen Borchers im Jahre 1895 in der zweiten Auflage seiner Elektrometallurgie den Abschnitt über Metallcarbide schloss:

„Wenn wir nun zum Schluss noch die Frage aufwerfen, wo sich die Carbid-Industrie eventuell entwickeln kann, so unterliegt es keinem Zweifel, dass in erster Linie die glücklichen Besitzer grosser Wasserkräfte diese Fabrikation an sich ziehen werden. Es liegen aber auch noch andere Kraftquellen unbenutzt, die jeden Augenblick mit in die Konkurrenz eintreten können, und diese Quellen sind in den Händen unserer Hochofenwerke und Kokereien. Die Gichtgase grösserer Hochofenanlagen und Abgase der Kokereien sind in den meisten Fällen mehr als ausreichend, die maschinellen Anlagen der eigenen Werke zu betreiben. Die meisten dieser Werke arbeiten absichtlich verschwenderisch in ihren Dampfkessel- und Maschinenanlagen, um diesen lästigen Reichthum nur los zu werden. Nicht nach Hunderten, nach Tausenden von Pferdekräften muss man das messen, was von einzelnen Werken unbenutzt fortgejagt wird. Hier liegt also ein Feld offen, das vom national-ökonomischen Standpunkte in erster Linie von der Elektrochemie erfolgreich bestellt werden könnte und auch jedenfalls bestellt werden wird. Gerade der elektrische Schmelzprozess passt sich am leichtesten den oft schwankenden Betriebsverhältnissen der Hochofenwerke an, und Sache der Eisen-Industrie ist es, die junge Technik der Elektrometallurgie auch ihren Zwecken nutzbar zu machen.“

Zu unserer Freude können wir feststellen, dass dieser Gedanke inzwischen in grösstem Maassstabe in die Praxis übersetzt worden ist. Zu Ende des Jahres 1899 zählten die im Ausbau begriffenen Anlagen zur Ausnutzung der Hochofengichtgase für Carbidfabrikation nach mehreren Tausenden von Pferdekräften. In dem oben erwähnten Berichte von Borchers sind diese Anlagen noch nicht berücksichtigt worden, so dass der Antheil an der Carbidproduktion für Deutschland in dem kommenden Jahre schon ein günstigerer sein wird.

Das Patent Bullier ist in Deutschland nun endgültig für nichtig erklärt. Soweit dabei die Begründung der Nichtigkeitsabtheilung des deutschen Patentamtes in Frage kommt, so kann sich Referent mit den dort als maassgebend aufgestellten Gesichtspunkten nicht einverstanden erklären, da dieselben nicht überall auf dem Boden der Thatsache stehen. Eine eingehende Begründung dieser Anschauung findet sich auf Seite 477, 525 und 551 von Band 5 der Zeitschr. für Elektrochemie.

Etwas spät kommt L. K. Böhm-New-York mit seinen Prioritätsansprüchen (Zeitschr. für angewandte Chemie **1899,** 1058); dafür geht er aber auch um so kategorischer vor. Den Zeitpunkt von Borchers Veröffentlichung, **alle** bis dahin für unreduzirbar gehaltenen Metalloxyde Ende der achtziger Jahre durch elektrisch erhitzten Kohlenstoff reduzirt zu haben, verlegt er vorsichtiger Weise auf 1895, indem er auf die 2. Auflage von Borchers Elektrometallurgie Bezug nimmt. „Für die Zwecke dieser Abhandlung", sagt Böhm in der oben erwähnten Mittheilung, „genügt es, die ältesten Patente, wissenschaftlichen Vorlesungen und Publikationen in Erwägung zu ziehen, um ein klares und vorurtheilsloses (!) Bild von der Geschichte dieser Erfindung zu bekommen." — Einen recht vorurtheilslosen Eindruck muss es allerdings machen, wenn Böhm argumentirt: „da Borchers in diesem Buche von 1895 (!) nicht sagt, dass er mit Calciumoxyd experimentirte, so ist wohl nicht anzunehmen, dass er Calciumcarbid in seinen Rückständen hatte". — Den Zwecken des vorurtheilslosen Böhmschen Bildes konnte es allerdings wenig entsprechen, dass Borchers die Mittheilung von der Reduzirbarkeit sämmtlicher Metalloxyde durch elektrisch erhitzten Kohlenstoff schon **1891** in der 1. Auflage seiner Elektrometallurgie gemacht hatte. Diese Auflage erschien im Frühjahr 1891, Böhm's amerikanisches Patent Nr. 552036 vom 24. Dezember 1895, mit welchem er seine Prioritätsansprüche erweisen will, ist seiner Mittheilung gemäss am 5. November 1891 eingereicht worden. Damals war Borchers Elektrometallurgie schon 6 Monate lang im Buchhandel. Wenn Borchers von der Thatsache der Reduzirbarkeit sämmtlicher Metalloxyde spricht, so liegt abgesehen von den Zwecken der Böhm'schen Abhandlung wohl kaum ein Grund vor, Kalk von „sämmtlichen Metalloxyden" auszunehmen. Zugestanden aber, dass Kalk ein Metalloxyd ist, so möchten wir jeden Interessenten auffordern, den von Borchers auf S. 61/62 der 1. Auflage seiner Elektrometallurgie (Braunschweig 1891) für Metalloxydreduktionen beschriebenen Versuch mit Kalk zu wiederholen. Wir stellen hiermit ausdrücklich fest, dass eine Reduktion von Kalk nach diesem Verfahren **ohne Bildung von Calciumcarbid** überhaupt unmöglich ist. Wenn Borchers bis zum Jahre 1894 dem so entstehenden Carbide keine Beachtung geschenkt hat, so kann dieser Umstand die Thatsache nicht aus der Welt schaffen, dass er im Jahre 1891 ein Verfahren beschrieben hat, bei welchem die Entstehung von Calciumcarbid aus Kalk und elektrisch erhitzter Kohle unvermeidlich ist!

Vor 1891 ist aber ein gleiches Verfahren von Niemandem beschrieben worden.

Silicide.

Vigouroux (Compt. rend. **127**, 393) erhielt ein Wolframsilicid der Formel Si_3Wo_2 durch Erhitzen eines Gemenges von 23 Gewichtstheilen Wolframoxyd mit 10 Gewichtstheilen Silicium im elektrischen Ofen, welches als geschmolzene, nach dem Erkalten zu einer schweren, weissen, spröden, metallglänzenden, gestreift krystallinischen Masse erstarrte. Um das Silicid von unverbundenem Metall zu trennen, stellt man es in verdünnter Salzsäure (1:10) als Anode einer Kohlenkathode gegenüber, wobei fast nur das Metall in Lösung geht und die Krystalle des Silicids unangegriffen zu Boden fallen. Sie werden dann hinter einander mit Königswasser, Ammoniak und Flusssäure gewaschen und schliesslich durch Schlämmen in Methylenjodid von nebenher gebildetem Siliciumcarbid getrennt. Wolframsilicid bildet flache, metallglänzende, eisengraue Krystalle vom spezifischen Gewicht 10,9; in den höchsten Temperaturen des Gebläseofens lässt es sich schmelzen. Es wird von Sauerstoff und von den Halogenen in der Hitze zerlegt, ebenso von den geschmolzenen Hydraten, Carbonaten und Nitraten der Alkalien; gegen Säuren ist es auch in der Wärme beständig; nur ein Gemisch von Salpetersäure und Flusssäure ruft selbst in der Kälte eine heftige Reaktion hervor. Möglicherweise existirt auch noch ein zweites Wolframsilicid.

Eisensilicide.

Während im Hochofen Ferrosilicium mit 11 bis 13% Silicium erhalten werden kann, ist es De Chalmot nach seinen eigenen Mittheilungen im Journal of the Am. chem. Soc. 1899, **21**, 59 gelungen, Silicide mit 46 bis 50% Silicium zu erhalten.

Zur Darstellung dieser Silicide werden auf den Werken der Willson Aluminium Company gutes Eisenerz, Flusssand und Koks benutzt. Der dortige Sand enthält geringe Mengen von Mangan und Titan, selbstverständlich eignen sich kieselsäurereiche Eisenerze ganz besonders zur Fabrikation der Silicide. Flussmittel zuzuschlagen hat sich nicht bewährt, sie alle reduzirten nur die Ausbeute; die Rohmaterialien, ausgenommen der Sand, welcher möglichst grobkörnig angewandt werden soll, werden alle fein pulverisirt. Wegen der verhältnissmässig leichten Schmelzbarkeit der Silicide in elektrischen Oefen können letztere in ununterbrochenem Betriebe bleiben. Die genannte Gesellschaft hat einen Ofen mit 150 elektrischen PS ständig in Betrieb. Da sich mit den Abgasen des Ofens sehr viel Kiesel-

säure verflüchtigt, wodurch natürlich auch sehr viel Wärme dem Ofen entführt wird, so ist es klar, dass der Kraftverbrauch in viel schnellerem Maasse wächst, wie der Prozentgehalt des erwünschten Silicides an Silicium. Man braucht dort doppelt so viel Kraft, um ein bestimmtes Gewicht von 35 prozentigem Silicid zu machen, wie man für 25 bis 27 prozentiges Silicid nöthig hatte.

Bezüglich der Zusammensetzung dieser Silicide vertritt De Chalmot die Ansicht, dass die mit 25 bis 50 % Silicium erschmolzenen Silicide aus einer Mischung von zwei verschiedenen Eisensiliciumverbindungen bestehen, und zwar aus einer Verbindung a, welche 25 %, und einer Verbindung b, welche 50 % Silicium enthält. Diese Verbindungen entsprechen den Formelm Fe_8Si_2 und $FeSi_2$. Beide Verbindungen wurden in hinreichender Reinheit erhalten, um sie analysiren zu können. Wenn man nämlich geschmolzene Eisensilicide mit ungefähr 25 bis 28 % Silicium langsam abkühlen lässt, so krystallisirt die Verbindung a in wohl ausgebildeten Krystallen aus, von welchen einige Seitenflächen von 12 mm Breite aufwiesen. Da diese Krystalle nur dann erhalten werden, wenn der Siliciumgehalt 1—2 % über 25 liegt, so erscheint es, dass einige Eisensilicium-Verbindungen mit geringeren Siliciumgehalten unter 25 % Si die Krystallisation verhindern. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

	1. %	2. %	3. %	Für Fe_3Si_2 theoretisch %
Eisen .	74,75	—	75,89	75,00
Silicium	25,17	25,30	24,48	25,00

Um die Verbindung b zu isoliren, wurde ein gemischtes Silicid durch Säure geschieden, indem die zerkleinerte Legirung in Wasser vertheilt wurde, in welches von Zeit zu Zeit ganz kleine Mengen von Flusssäure eingegeben wurden. Die Flüssigkeit wurde ausserdem kühl gehalten. Es wurde nicht genug Säure zugesetzt, um alles zu lösen, so dass auf Grund der Thatsache, dass die Löslichkeit der Silicide mit steigendem Siliciumgehalte abnimmt, die siliciumreiche Verbindung im Rückstande erwartet werden musste. Mehrere dieser Rückstände wurden mit den folgenden Ergebnissen analysirt:

	1. %	2. %	3. %	Für $FeSi_2$ theoretisch %
Eisen .	50,56	52,24	—	50,00
Silicium	49,71	48,26	49,35	50,00

Diese Verbindung stellte ein graues, ganz diamagnetisches Pulver dar.

Im elektrischen Ofen hat De Chalmot Silicide bis zu folgender Zusammensetzung erhalten: Eisen 52,76 %, Silicium 46,22 %. Nach dieser Zusammensetzung enthielt die Legirung 84,88 % der Verbindung b und 15,12 % der Verbindung a. Diese Verbindung war grau und krystallinisch und liess sich leicht pulverisiren.

Ein von Hahn beschriebenes Eisensilicid enthielt ebenfalls 50 % Silicium. Er stellte diese Verbindung dar, indem er 20 prozentiges Ferrosilicium mit Flusssäure behandelte. Von dem erhaltenen Rückstande, in welchem er 50 % Silicium und 50 % Eisen fand, gab er an, dass er in Flusssäure unlöslich gewesen sei. Da das Ferrosilicium, aus welchem er das 50 prozentige Silicid isolirte, nach einem anderen Verfahren hergestellt war, so muss es zwei verschiedene Modifikationen 50 prozentiger Silicide geben.

Unter den Verbindungen, welche ausserdem noch in den Siliciden von De Chalmot erhalten sein konnten, ist möglicherweise auch FeSi vertreten, entsprechend einem Siliciumgehalte von 33,31 %. Eine solche Verbindung ist in der That schon von Hahn und Fremi beschrieben worden. Es ist nicht leicht, diese Verbindung unter den übrigen Siliciden nachzuweisen, doch scheint sie nach dem Verhalten der gemischten Silicide gegen Flusssäure nicht vorhanden gewesen zu sein.

Eigenschaften. Die Eisensilicide sind durchweg krystallinisch und von weisser bis grauer Farbe, Silicide mit 25 bis 30 % Silicium nehmen eine feine Politur an, und sie besitzen dann einen Farbenton, der nur wenig dunkler ist wie der des Silbers. Die siliciumreicheren Silicide mit 26 % Silicium können noch in Tiegelöfen geschmolzen werden, wie man sie in der Messinggiesserei verwendet, wenn auch der Schmelzpunkt des Silicides höher liegt wie der des Messings. Silicide mit 32 % Silicium können nur in einem Gebläsetiegelofen geschmolzen werden. Silicide mit noch höherem Siliciumgehalte lassen sich nur im elektrischen Ofen schmelzen. Bei Versuchen, ein 27 prozentiges Ferrosilicium in einem Kupolofen niederzuschmelzen, nahm der Siliciumgehalt um 5 % ab. Wenn solches Silicid vergossen wird, so findet sich in der Form oft ein Ueberzug von gelatineähnlichem Aussehen, bestehend aus Kieselsäure.

Siliciumärmere Silicide vergiessen sich sehr gut und füllen die Form äusserst scharf aus. Mit wachsendem Siliciumgehalt zeigen die Gussstücke Neigung zum Springen, bei der Abkühlung der Silicide mit 34 bis 40 % Silicium zeigen sich in den Gussstücken ausser Rissen auch noch blasige Hohlräume. Diese Uebelstände lassen sich bei langsamer Abkühlung vermeiden.

Alle diese Silicide sind nur wenig magnetisch, diejenigen mit über 30 % sind fast diamagnetisch, wodurch gewissermaassen der Beweis geliefert ist, dass freies Eisen in dieser Legirung nicht mehr vorhanden ist. Das spezifische Gewicht der Silicide fällt mit steigendem Siliciumgehalt; es betrug bei 12 % Si 6,8, bei 25 % Si 6,36, bei 46 % Si 4,85; das Elektrizitäts-Leitungsvermögen der Silicide ist ein gutes, sie sind sehr hart und um so spröder, je höher der Siliciumgehalt.

In Luft und Wasser verändern sie sich sehr wenig, Säuren, ausgenommen Flusssäure, greifen sie nur wenig an, besonders wenn sie nicht pulverisirt sind. Auch die stark oxydirend wirkenden Säuren haben einen um so geringeren Einfluss auf die Silicide, je höher der Siliciumgehalt ist.

Anwendung. De Chalmot empfiehlt diese höher prozentigen Silicide als Anoden bei der Elektrolyse in wässerigen Salzlösungen. Die geringer prozentigen Silicide bilden ein vorzügliches Material für die Kunstgiesserei, da sie sehr scharfe Abgüsse geben und einen ausgezeichneten Glanz annehmen. Die höchst prozentigen Silicide empfiehlt er als Ersatz für das Aluminium in dem Verfahren von Goldschmidt (vergl. Zeitschr. f. Elektrochem. **4.** 498. 1898).

Cyanide.

Entgegen den bisherigen Annahmen und Versuchsergebnissen, besonders derjenigen von Frank und Caro, behauptet Dziuk in seiner englischen Patentschrift Nr. 5758 von 1899, Cyanide der Erdalkalimetalle durch Einleiten von vorher erhitztem freiem Stickstoff in geschmolzene Carbide erhalten zu haben. Versuche, welche in dieser Richtung durch Herrn Dr. Danneel im Aachener elektrometallurgischen Laboratorium ausgeführt worden sind, haben indessen bis jetzt nur negative Resultate ergeben; denn wenn auch aus der Farbe der bei diesen Versuchen auftretenden Flamme auf die Bildung von Cyaniden geschlossen werden konnte, so enthielt doch die gewonnene Schmelze keine Spur von Cyan.

Sehr unwahrscheinlich klingt in Dziuk's Patentschrift die Behauptung, dass bei Zusatz von Eisen oder Eisenverbindungen zu der zu schmelzenden Mischung die entsprechenden Ferrocyanide entstanden seien. Bekanntlich sind die Ferrocyanide der Alkalien und Erdakalien bei höheren Temperaturen sehr unbeständig; sie bilden sich erst aus cyanhaltigen Schmelzen bei Gegenwart von Eisen und Eisenverbindungen während der Auslaugung derselben mit Wasser; beim Schmelzen zerfallen sie alle in Cyanide, Eisen, Kohlenstoff und Stickstoff.

Verschiedene Salze.

In einer Patentschrift des Salzbergwerkes Neustassfurt (D. R. P. Nr. 101710 vom 4. Februar 1898) wird ein Verfahren zur ununterbrochenen Herstellung von Permanganat angegeben:

„Der nach unten zugespitzte Kasten *c* bildet den Anodenraum, in welchem die Kathodenzellen *b* auf Trägern befestigt oder aufgehängt werden. Die Kathodenzellen bestehen aus langen, schmalen Kästen mit porösen Wänden, welche als Diaphragmen wirken. An den Längsseiten der Kathodenzellen befinden sich die Anoden *a*. Beim Beginn einer Operation füllt man den Anodenraum am besten mit einer Mutterlauge, welche bei der Reinigung oder Umkrystallisation der erzeugten Permanganate gewonnen wird. Die nach bekannter Reaktion zu oxydirenden Manganate werden in den mit

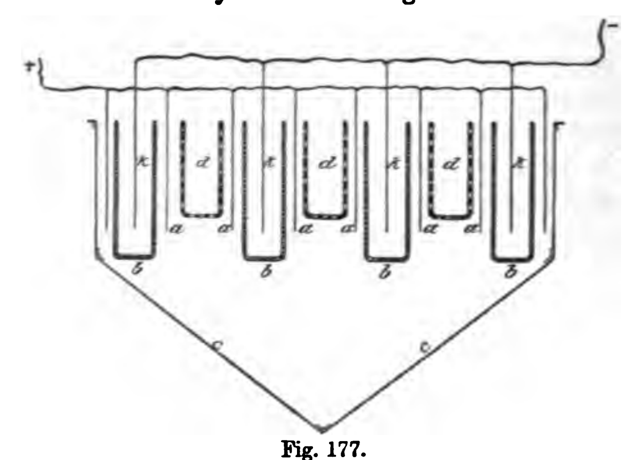


Fig. 177.

einem Siebboden versehenen Kasten *d* eingefüllt und lösen sich in dem Maasse, wie die Bildung der Permanganate in der unter dem Siebkasten befindlichen Flüssigkeit vor sich geht. Das durch die Oxydation sich bildende Alkalihydroxyd hat das Bestreben, so lange durch das Diaphragma nach der Kathode zu wandern, bis ein Ausgleich des Alkalihydrats durch Diffusion von der Kathode nach der Anode stattfindet. Das dem Manganat etwa beigemengte Alkalihydroxyd bleibt im Anodenraum und kann zusammen mit dem sich bildenden so lange angesammelt werden, bis die Anodenflüssigkeit stark alkalisch geworden ist. Zum Beispiel kann bei der Darstellung von Kaliumpermanganat die Flüssigkeit bis zu 40 % Kalihydrat aufnehmen. In dieser konzentrirten alkalischen Flüssigkeit sind die gebildeten Permanganate fast unlöslich und scheiden sich unterhalb der Kathodenzellen in dem trichterförmigen Anodenraume aus. Jede

Operation kann ohne Unterbrechung so lange fortgesetzt werden, bis der Trichter mit Permanganat gefüllt oder der Alkaligehalt in der Anodenflüssigkeit zu gross geworden ist. Man kann aber auch nach der beschriebenen Ausführungsform ganz kontinuirlich arbeiten, wenn der Trichter während des Betriebes von Permanganat entleert und die konzentrirte Alkalilösung von Zeit zu Zeit theilweise abgelassen und durch die oben bezeichnete Mutterlauge ersetzt wird.

Der charakteristische Vorgang vorliegender Erfindung, bestehend in der Bildung einer starken Alkalihydratlösung in dem Anodenraum, findet auch dann statt, wenn das Lösen des Manganats nicht in dem Anodenraume selbst, sondern in einem etwa ausserhalb des Bades befindlichen Lösegefässe vorgenommen wird."

Nach Ansicht des Referenten ist die Vornahme des Auslaugens der Manganate innerhalb der Elektrolysirgefässe ganz ausgeschlossen: sie hinterlassen sehr viel Schlamm von Manganhydraten, der entweder durch groblöcherige Siebkästen (*d*) mit hindurchgehen und das Permanganat verunreinigen würde, oder ein gutes Auslaugen des Manganates hindern würde.

Zur Herstellung von Alkalipersulfat und Alkalipermanganat soll nach Deissler in dem unteren, die Anode enthaltenden Theile eines Elektrolysirgefässes eine spezifisch möglichst schwere Lösung von Sulfat oder Manganat gehalten werden, auf welcher eine verdünnte Lösung von angesäuertem Sulfat bezw. von Alkalihydrat ruht. In diese taucht die Kathode. D. R. P. Nr. 105008.

Bei der Regenerirung von Chromaten aus Chromoxydsalzlösungen gehen die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 103860 vom 12. Juni 1898) von der Lösung eines Chromsalzes in der betreffenden Säure, z. B. von Chromsulfat in Schwefelsäure, aus, und zwar am besten von einer Lösung mit möglichst hoher elektrischer Leitfähigkeit — man kann etwa 100 g Cr_2O_3 und 350 g H_2SO_4 mit Wasser zu einem Liter auffüllen. Mit dieser Lösung füllt man nun sowohl die Anoden-, wie die Kathodenseite eines mit Diaphragma versehenen ausgebleiten Gefässes. (Als Elektroden dienen Bleiplatten.) Durch die Wirkung des Stromes wird auf der Anodenseite Chromsäure gebildet, während an der Kathode Wasserstoff entwickelt wird. Ausserdem tritt eine Konzentrationsverschiebung der Schwefelsäure auf beiden Seiten ein, auf der Anodenseite nimmt sie zu, auf der Kathodenseite ab. Die auf der Anodenseite oxydirte Lauge kann ohne weiteres in die Fabrikation genommen werden, geht dabei wieder in Chromoxyd über und kommt dann auf die Kathodenseite, während die erste Kathodenlauge jetzt

Anodenlauge wird. Die Kathodenlauge ist bei der zweiten Operation anfangs reicher an Schwefelsäure als die Anodenlauge, beim Durchleiten des Stromes wandert jedoch der Ueberschuss der ersten zur zweiten. Man erreicht also durch diese Anordnung des Kreisprozesses, indem die Lauge abwechselnd an die Kathode und an die Anode gebracht wird, dass nirgends eine Anhäufung von Schwefelsäure etc. stattfindet, und dass thatsächlich dieselbe Lauge in unveränderter Zusammensetzung und ohne irgend einen Verlust an Substanz beliebig lange als vorzüglicher Sauerstoffüberträger dienen kann. Die Spannung beträgt bei einer Stromdichte von über 300 Ampère pro Quadratmeter kaum 3,5 Volt bei ca. 50°.

Im Anschluss an die Veröffentlichung des obigen Patentes macht Regelsberger Mittheilungen über eigene Versuche zur Regeneration von Chromsäure aus chromoxydhaltigen Materialien. Die Versuche wurden von zwei verschiedenen Gesichtspunkten ausgeführt: Einmal arbeitete er bei Gegenwart von Alkalichloriden mit basischen Lösungen und schrieb die Ueberführung des Chromoxydes in Chromat dem elektrolytisch entwickelten Chlor bezw. Hypochlorit zu. Bei einer andern Versuchsweise arbeitete er in saurer Lösung mit Bleianoden, indem er von der Voraussetzung ausging, dass die primäre Entstehung von Bleisuperoxyd die Chromsäurebildung fördere. Genaue Angaben über die Versuchsbedingungen und Versuchsergebnisse finden sich in der Zeitschr. f. angew. Chemie **1899,** 1123.

Nach der englischen Patentschrift Nr. 4624 von 1899 will Heibling Alkalibichromate in der Weise herstellen, dass er Lösungen von Alkalichloriden, Alkalinitraten oder Aetzalkalien unter Benutzung von Anoden aus Chrom oder Chromlegirungen elektrolysirt. Bei der Verwendung von Ferrochrom soll ein Chromgehalt von 55% nöthig sein, da andernfalls keine Chromate entstehen. Das Eisen wird gleichzeitig zu Sesquioxyd oxydirt. Die Badspannung beträgt 1,5 Volt, der Energieverbrauch 2 Kilowattstunden pro Kilogramm krystallisirtes Natriumbichromat.

Die „Elektrochemische Industrie-Gesellschaft“ hat bei weiterer Ausarbeitung des Luckow'schen Verfahrens zur direkten elektrolytischen Darstellung unlöslicher oder schwer löslicher Salze gefunden, dass es nicht erforderlich ist, das Gemisch zweier Salze derart anzuwenden, dass beide einen hohen Verdünnungsgrad besitzen; es soll im Gegentheil vortheilhafter sein, nur eines der beiden Salze in einem hohen Verdünnungsgrad anzuwenden, das andere Salz dagegen konzentrirt, und zwar in der Konzentration einer besten Leitfähigkeit: es wird dadurch der Energieverbrauch verringert.

Die Patentschrift und ein ausführliches Referat über dieselbe

in der Zeitschr. f. Elektrochemie (1899, **5**, 408) enthalten nähere Angaben der jetzt als zweckmässig erkannten Arbeitsbedingungen.

Auch Luckow hat sein ursprüngliches Patent dahin ergänzt (D. R. P. Nr. 105143, Zusatz zu Nr. 91707), dass er an die Kathoden Erze, Oxyde und andere geeignete Rohstoffe bringt, welche für die an der Anode herzustellenden Stoffe Bestandtheile liefern können.

Alkali- und Chlorindustrie.

Wegen einer Anzahl von Veränderungen der Hargreaves-Apparate sei auf die Referate über die englischen Patentschriften Nr. 17161, 21178 und 25519 von 1897 in der Zeitschr. f. Elektrochemie, 1899, **5**, 430 verwiesen.

Pond will zu viele Fliegen mit einer Klappe schlagen; er baut die Anodenzelle eines Salz-Elektrolysir-Apparates nach seiner amerikanischen Patentschrift Nr. 637410 vom 21. November 1899 gleich in die Chlorkalkkammer ein. Er bringt so beide Apparate in eine gewiss oft unbequeme Abhängigkeit voneinander; auch die Zugänglichkeit beider für Reparaturen wird erschwert.

Einen Apparat, in welchem die Scheidung der Anoden- und Kathodenflüssigkeit durch Unterschiede in den spez. Gewichten beider aufrecht erhalten werden soll, hat der „Oesterr. Verein f. Chem. u. metallurg. Produktion" patentirt erhalten (Engl. P. Nr. 16129 v. 1898).

Die Anode *a* befindet sich innerhalb einer Glocke *b*, deren untere Kante in ziemlicher Tiefe unter *a* liegt. Zu beiden Seiten von *b* sind die Kathoden *c* angebracht. In dem Zwischenraum *d* zwischen *a* und der Glockenkante, der für den Erfolg des Verfahrens von grösster Bedeutung ist, bildet sich während der Elektrolyse eine Flüssigkeitsschicht in der Weise, dass die mit Cl gesättigte Anodenflüssigkeit über der Kathodenflüssigkeit zu liegen kommt. Letztere nimmt von oben nach unten an Stärke zu und erreicht den Höhepunkt an der Glockenöffnung und im übrigen Kathodenraum ausserhalb der Glocke. Im weiteren Verlauf der Elektrolyse nähert sich die trennende Schicht, die sowohl chlor- wie alkalifrei ist, allmählich der Anode *a*. Zur Vermeidung der hierdurch auftretenden

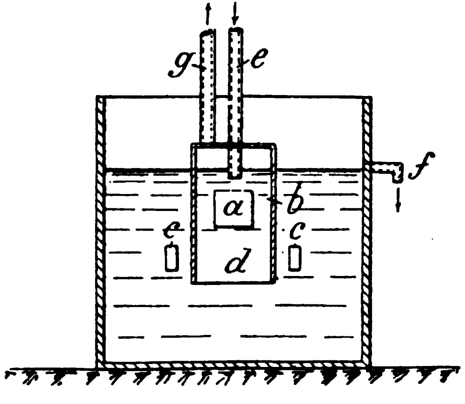


Fig. 178.

sekundären Reaktionen wird durch das Rohr *e* kontinuirlich oder in kurzen Zwischenräumen der Elektrolyt in die Glocke geleitet. Diese Art der Zuleitung ist wesentlich verschieden von den Verfahren von Bein und anderen Erfindern. Während nach den älteren Methoden die Vermischung der Anoden- und der Kathodenflüssigkeit durch eine eingeschobene Schicht von frisch zugeführtem Elektrolyt vermieden werden sollte, wird nach diesem Verfahren durch Einführung des Elektrolyten von oben in den Anodenraum die Flüssigkeit hierselbst auf gleichbleibender Stärke gehalten und der frische Elektrolyt mit der Flüssigkeit vermischt. Das freiwerdende Gas unterstützt diesen Mischungsprozess. Nach der Geschwindigkeit der aufwärts strebenden Alkalilösung (die sich nach der Strommenge richtet) regulirt man die Menge des bei *e* eintretenden Elektrolyten, wodurch die Lage der neutralen trennenden Schicht unverändert bleibt. Die Alkalilösung verlässt den Kathodenraum durch den Ueberlauf *f* mit derselben Geschwindigkeit, mit der der Elektrolyt zugeleitet wird. Ein event. Eindringen der mit Cl gesättigten Anodenflüssigkeit in den Kathodenraum hat nur geringe nachtheilige Wirkungen, da das Cl in starker Alkalichloridlösung sehr wenig löslich ist. Das entwickelte Chlor wird durch *g* abgeleitet; der Wasserstoff an den Kathoden entweicht in die Atmosphäre.

Der Apparat ist verschiedentlich modifizirbar; so kann die Oeffnung der Glocke durch ein Diaphragma verschlossen werden, welches für den Strom und die übertretende Flüssigkeit genügend durchlässig sein muss. Auch lassen sich einzelne Theile des Apparates verschliessen und zur besseren Ableitung des Chlors evakuiren.

Ein Apparat von Schmalhausen (D. R. P. Nr. 105298) verdient seiner Konstruktions-Grundsätze wegen gewiss Beachtung; wir zweifeln jedoch daran, dass die seiner Ausführung und Verwendbarkeit im Dauerbetriebe entgegenstehenden praktischen Schwierigkeiten sich erfolgreich überwinden lassen werden.

In einem Apparate von Holland & Laurie wird man trotz der Patentertheilung (Engl. P. Nr. 5199 von 1899) irgendwelche erfinderische Thätigkeit, einen derartigen Apparat zusammenzustellen, aus der Beschreibung und den Abbildungen kaum entdecken können.

In einem eisernen Bottich *A* sind zwischen Scheidewänden *a*, welche ebenfalls aus Eisenblech bestehen, poröse Zellen *B* eingesetzt, an deren Deckeln die Anoden *b* in Zellen eingehängt sind. Die nach aussen vorspringenden Enden der Anoden werden durch Zweigleitungen *c* mit der Hauptleitung *C* verbunden. Als Kathoden dient der eiserne Bottich mit seinen Scheidewänden. Letztere gestatten

eine Cirkulation der Flüssigkeit entweder nur am Boden oder abwechselnd am Boden und oben in der Nähe des Flüssigkeitsspiegels. Der Bottich sowie die porösen Zellen werden mit Lauge gefüllt gehalten. In die Zellen sind siebartig durchlochte Steinzeugröhren *F* so eingehängt, dass die Lochungen unterhalb des Flüssigkeitsspiegels liegen, damit das Nachfüllen von Salz zur Aufrechterhaltung der

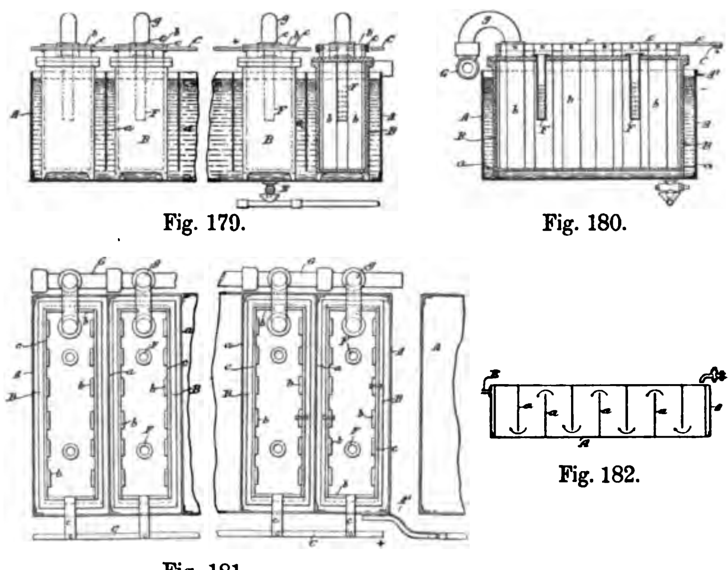


Fig. 179. Fig. 180.

Fig. 182.

Fig. 181.

Stärke der Laugen geschehen kann, ohne dass man die Deckel der Zellen öffnet. Das Chlor wird durch Rohrleitungen *g* einer Hauptleitung *G* zugeführt.

Beim Arbeiten mit Apparaten, welche sich durch die Verwendung von Quecksilber als Natriumüberträger kennzeichnen, wird von vielen Erfindern unberücksichtigt gelassen, dass es in

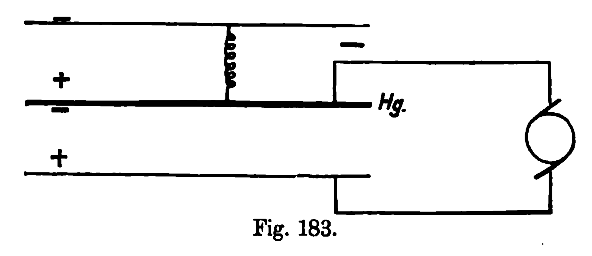


Fig. 183.

hohem Grade nachtheilig ist, das in der Salzzelle entstehende Amalgam stark mit Natrium anzureichern und lange mit der Salzlauge in Berührung zu lassen. Kellner hat schon in mehreren Apparat-

konstruktionen aus den Jahren 1894 und 1895, über welche wir in Band II dieses Jahrbuches S. 231—234 berichteten, diesen Fehler zu vermeiden gesucht. Auch in anderer Richtung ist Kellner zu jener Zeit bessernd vorgegangen, wie ein Blick auf das Schaltungsschema von Seite 273, Band III dieses Jahrbuches zeigt. Wir setzen die Figur (183) nochmals hierher, um von vornherein darauf hinzuweisen,

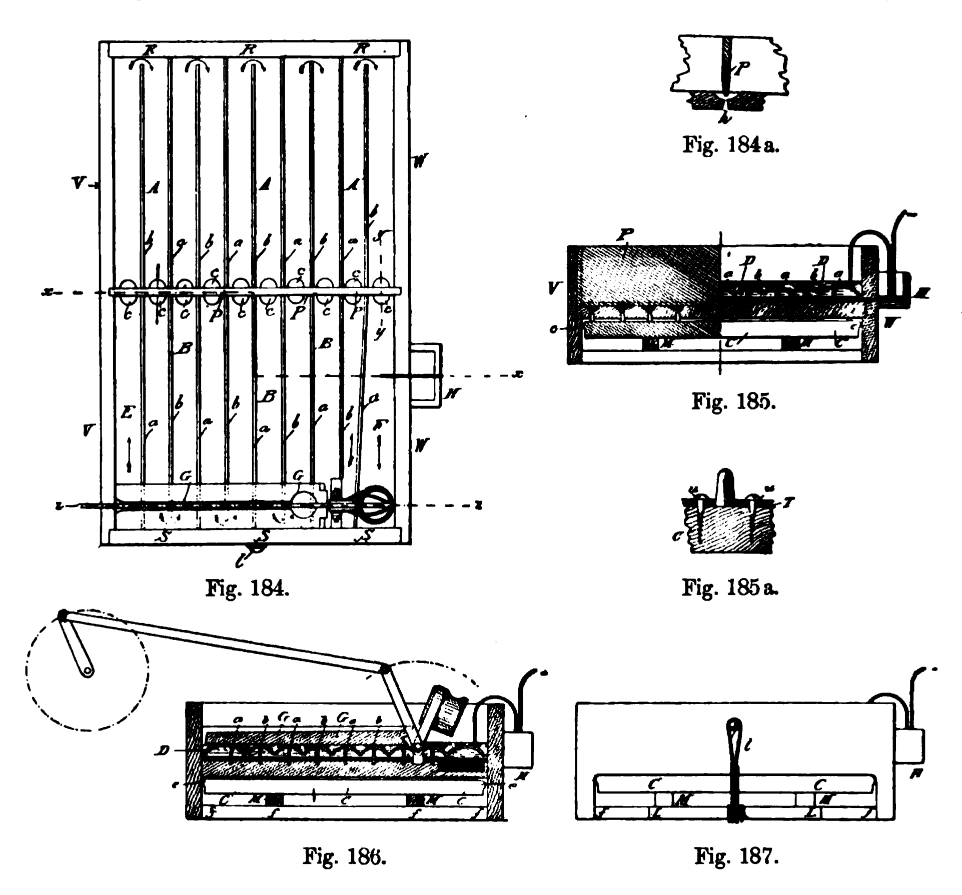


Fig. 184. Fig. 184a. Fig. 185. Fig. 185a. Fig. 186. Fig. 187.

wie Lord Kelvin (W. Thomson) die Kellner'sche Arbeitsweise bis in die kleinsten Einzelheiten für einen, ihm in England patentirten Apparat adoptirt hat (Engl. P. Nr. 18522 von 1898). Die Zersetzungszelle Lord Kelvins ist durch eine Scheidewand *P* parallel zu den Seitenwänden *R* und *S* in zwei annähernd gleiche Zellen *A* und *B* getheilt. Von den die Wand *P* rechtwinklig schneidenden Scheidewänden *a* und *b*, deren Befestigungsart aus Fig. 185a ersichtlich ist, verlaufen in beiden Zellen die mit *a* bezeichneten Wände von *P* bis zu den gegenüberliegenden Wänden *R* und *S* quecksilberdicht,

während die mit *b* bezeichneten Wände in der Nähe von *R* und *S* kleine Räume zum Durchfluss für das Quecksilber, bezw. Amalgam frei lassen. *P*, *a* und *b* sind gleich den Wandungen des Apparates aus nichtleitendem Materiale hergestellt; da durch Gruben *c* Verbindung für das Quecksilber zwischen *A* und *B* hergestellt ist, so wird dieses, im Kathodenraume *B* bei *E* beginnend, in Schlangenlinien über den Boden des Apparates laufen, nach jeder Umkehr beide Zellen, Anoden- und Kathodenzelle, durchfliessend. An der andern Apparatseite, bei *F* ankommend, sammelt sich das Quecksilber in einer Vertiefung, aus welcher es durch den in Fig. 186 dargestellten Mechanismus in ein Gerinne *G* gehoben wird, um, durch dieses nach *E* übergeführt, von hier aus seinen Lauf von Neuem wieder zu beginnen.

Ueber die Anordnung der Anoden in Zelle *A*, das Abdichten der Zelle zwecks sicherer Abführung des Chlores und die Ergänzung des Salzes in *A* enthalten Beschreibung und Zeichnungen keine näheren Angaben. Die Kathode in Zelle *B* besteht aus Eisenwellblech *D* (Fig. 185), welches auf den Wänden *a* und *b* ruht und in den höchsten Stellen der Biegungen zur Abführung des Wasserstoffes Löcher besitzt. Wie aus Fig. 185 ersichtlich ist, hat Erfinder die Kathode ganz nach dem Vorbilde Kellners mit der Amalgamschicht kurz geschlossen. Zu diesem Zwecke ist an der Seitenwand *W* der Zelle ein Trog *H* angeordnet, in welchen etwas Quecksilber aus *B* übertritt. In dieses taucht die negative Leitung der Stromquelle und ein Kontaktbügel für die Kathode *D*.

Zum Ablassen des Quecksilbers bei erforderlichen Entleerungen des Apparates sind in den Gruben *c* an den tiefsten Punkten Löcher vorgesehen, welche während des Betriebes durch Gummistöpsel geschlossen gehalten werden. Letztere werden durch eine auf dem Rahmen *M* ruhende Platte *C*, welche vermittelst eines Stützrahmens *L f* bei *l* angezogen werden kann, fest in die Löcher gedrückt.

Wie man aus allem sieht, haben wir es in der vorliegenden Patentschrift im Wesentlichen mit dem in Band II, Seite 236 dieses Jahrbuches beschriebenen Kellner'schen Apparate zu thun, in welchem die Quecksilberrinnen statt übereinander nebeneinander gelegt sind.

Einen aus den oben angegebenen Gründen ganz unbrauchbaren Apparat hat Kynaston (Engl. P. Nr. 15967 von 1898) patentirt erhalten.

Ebenso ist ein Apparat von Baker (U. S. A. P. Nr. 636234 vom 7. Nov. 1899) zu verwerfen.

Auch Graham, welcher schon Besseres geleistet hat, verfällt mit einem neuen Apparate (Engl. P. Nr. 17415 von 1898) in denselben Fehler.

In einem neuen Apparate von Bell (Engl. P. Nr. 25890 von 1899) soll die Bewegung des Quecksilbers durch wechselnden Gasdruck in den Amodenräumen veranlasst werden.

In seinem neuen Apparate (Engl. P. Nr. 11422 von 1899) kann sich Rhodin immer noch nicht von dem Vorbilde eines Kellnerschen Apparates lossagen; wir brauchen daher auf diese Kopie nicht näher einzugehen.

Die Art der Anordnung des Quecksilbers in Edsers Apparat (Engl. P. Nr. 18958 von 1898) zur Elektrolyse von Alkalichlorid-Lösungen ist durchaus nicht neu; es soll in V-förmigen, über einander angeordneten Trögen eine vertikale Scheidewand bilden, deren Abdichtung gegen das Hindurchtreten der übrigen Lösung dadurch gesichert wird, dass die Schneide jedes der V-förmigen Tröge in die Quecksilberschicht des darunter liegenden Troges eintaucht.

Ein Apparat von Michel, Wilhelm und Richard (Engl. P. Nr. 11 930 von 1899) lässt sich nach Erfahrungen des Referenten nur bei sehr beschränkten Höhendimensionen verwenden, liefert aber auch dann kein chlorfreies Aetznatron. Die Erfinder arbeiten mit einer durch ein bewegliches Drahtgazeband gehaltenen Zwischenelektrode aus Quecksilber bezw. Amalgam.

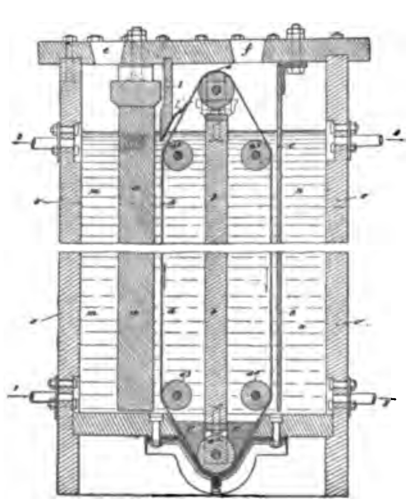


Fig. 188.

Der Bottich *o* wird durch eine Scheidewand *b* in zwei Zellen *m* und *n* getheilt. Unten taucht die Scheidewand *b* in Quecksilber, oben ragt sie aus der Flüssigkeit hervor. Um *b* herum läuft ein endloses Band *d* aus Drahtgaze über die Walzen $s, s^1, s^2, s^3, s^4, s^5$. Die Zelle *m* enthält die zu elektrolysirende Salzlösung, in welche die Anode *a* eintaucht; die Zelle *n* mit der Kathode *c* wird mit Wasser oder besser einer verdünnten Natronlauge gefüllt. Eine Scheidewand *l* mit einem Gummibande *l'* soll den Uebertritt des Chlors nach *n* verhindern.

Bei einer derartigen Anordnung wird eine beträchtliche Menge Chlor unter der Kante von *l* mit in den durch das Gummiband frei

gelassenen Raum oberhalb des Flüssigkeitsspiegels treten und hier sich mit dem Natrium, von dem es geschieden wurde, wieder vereinigen; besonders da das Gas durch das Gummiband *l'* bei der Bewegungsrichtung des Gazebandes noch recht dicht an das Amalgam herangeführt wird. Vielleicht liesse sich dieser Uebelstand durch eine so schnelle Bewegung des Amalgambandes beseitigen, dass die Centrifugal-Flüssigkeitsströmung auch den nach oben sich erbreiternden und mehr und mehr von der Anode fortstrebenden Chlorblasenstrom zurücktriebe; doch ist in der Patentschrift davon so wenig wie von der Bewegungsgeschwindigkeit des Bandes *d* etwas gesagt.

Je höher der Apparat gebaut wird, desto mehr wird sich von unten nach oben der Strom der aufwärts treibenden Chlorblasen erbreitern; und um so mehr vergrössert sich die Gefahr des Angriffes auf das auf *d* entstandene Amalgam seitens des Chlores. Der dieser Konstruktion zu Grunde liegende an sich gute Gedande wird also vielleicht dadurch praktisch nicht zu verwerthen sein, dass in Folge obigen Uebelstandes die Dimensionen der einzelnen Apparate so klein, also die Zahl derselben so gross gewählt werden müssen, dass die Anlagekosten zu hoch werden; es sei denn, dass durch hinreichend schnelle Bewegung des Amalgambandes, wie oben angedeutet, der Fehler beseitigt werden kann.

Mittheilungen von Kohn und O'Brien über die Löslichkeit des Chlores in Salzlösungen sind ihrem wesentlichen Inhalte nach aus dem Journ. of the Am. Chem. Soc. in der Zeitschrift für Elektrochemie 1899, **5**, 386 wiedergegeben.

Zum Zwecke der gleichzeitigen Reinigung und Anreicherung roher Pottaschelaugen will Moog (D.R.P. Nr. 104910 vom 23. Juni 1898) gesättigte Lösungen von Kaliumverbindungen auf der positiven Seite eines elektrolytischen Apparates beliebiger Konstruktion der Einwirkung des elektrischen Stromes unterwerfen, während die Kathodenlauge die zu reinigende Rohpottaschelauge bildet. Das durch den elektrischen Strom aus den Kaliumverbindungen zur Abscheidung gebrachte Kaliumhydrat sammelt sich als solches in der Kathodenlauge an, oder es wird dasselbe durch gleichzeitiges oder nachheriges Einleiten von Kohlensäure irgend welcher Abkunft in der Kathodenlauge in kohlensaures Kalium übergeführt. Nähere Angaben über die Arbeitsbedingungen und die erzielten Resultate finden sich in der Patentschrift und einem Referate der Zeitschrift f. Elektrochemie 1899, **6**, 147.

Chlorate.

Ueber die Vorgänge bei der Bildung von Chloraten wurde schon in dem ersten Theile des vorliegenden Bandes (vergl. Seiten 198—212) eingehend berichtet. Wir können uns daher an dieser Stelle auf die Besprechung einiger technischer Einzelheiten beschränken.

Ueber die elektrolytischen Chloratwerke zu Chedde in Savoyen berichtet Kershaw an das Engineering and Mining Journal 1899, Bd. 67, S. 676. Die Werke wurden erbaut durch die Société des Forces Motrices de l'Arve, um das Chlorat nach dem System von Paul Corbin herzustellen; es ist angelegt bei Chedde, Hochsavoyen, in der Nähe von Chamounix, ist seit Juli 1896 in Betrieb und produzirt ausser anderen Chemikalien, unter denen vorwiegend Calciumcarbid, etwa 3000 Tonnen Kaliumchlorat jährlich. Die Wasserkraft wird der Arve entnommen, und zwar an dem Punkte, wo das Chamounix-Thal mit dem Thale von Sallanches zusammenstösst. Das Wasser der Arve ist unterhalb der Brücke von Servoz abgedämmt, von wo aus es durch einen Tunnel von 698 m bis an den Wasserfall von Chatelard führt. Die an diesem Punkte erhaltene Kraft wird für eine elektrische Bahn zwischen Chamounix und Fayet benutzt. Nun wird das Wasser durch das Thal von Chatelard durch zwei Stahlrohre von je 1400 mm Durchmesser einem zweiten Tunnel von 1700 m Länge zugeführt. Von diesem tritt es an einem 1,40 m über den Werken von Chedde gelegenen Punkte in zwei Stahlrohrleitungen von je 1400 mm Durchmesser, 15 mm Wandstärke und 600 m Länge über. Die so herbeigeführte Wassermenge schwankt zwischen 5 und 8 cbm per Sekunde, so dass etwa 1200 Pferdekräfte verfügbar werden.

Das Turbinenhaus ist ein schmales Gebäude von 120 m Länge, es enthält 12 vertikal aufgestellte Turbinen von je 1000 Pferdekräften. Das Dynamohaus schliesst sich unmittelbar daran und hat dieselbe Länge; es enthält 12 Gleichstrom-Dynamos, welche mit je einer der 1000 Pferdekräfte-Turbinen direkt gekuppelt sind. Jede dieser Dynamos liefert 830 elektrische Pferdekräfte.

Die gesammte bebaute Fläche der Werke zu Chedde beträgt 13000 qm. Das Hauptgebäude, welches die Elektrolysirgefässe enthält, ist 130 m lang, 60 m breit und 21,5 m hoch. Die Elektrolysirgefässe sind aus Cement hergestellt und haben (nach Beschreibungen der französischen Patente von Corbin Nr. 226257 von 1892 und 238612 von 1894) folgende Einrichtung:

Die Haupteigenthümlichkeit der Corbin-Zelle liegt in der Elektrodenanordnung. Die Zelle ist mit einer grossen Anzahl sogen. Zwischenelektroden versehen. Dieselben bestehen aus dünnem Blatt-

platin C, welches in einen Rahmen B aus Ebonit oder anderem nichtleitenden Material eingespannt ist. Die Ebonitrahmen werden durch zwei mit Nuthen versehene Leisten G, H in Entfernungen von nur 12 bis 15 mm gehalten. Nur die beiden Endelektroden sind bei dieser Anordnung an die Leitung angeschlossen. Speziell diese Elektroden bestehen aus dicken Metallplatten S, welche mit Platinfolie überzogen sind, auf einem Dichtungsringe T aufliegen und mit

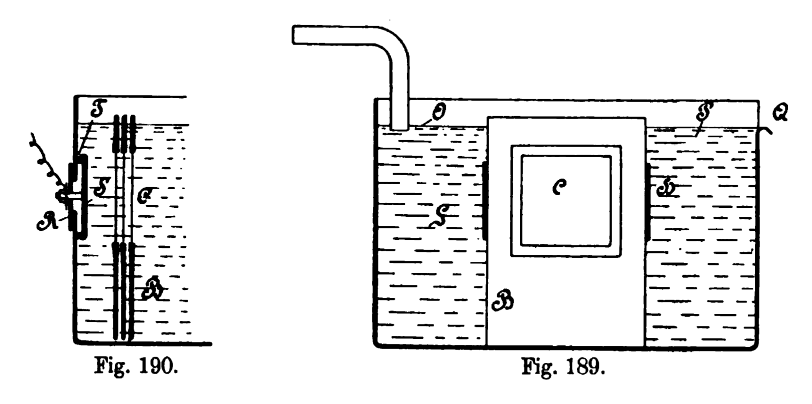


Fig. 190. Fig. 189.

Hilfe eines Bolzens R dicht an die Gefässwand angezogen und mit der Stromleitung in Verbindung gebracht werden können (Fig. 189 und Fig. 190).

Auf die Wiedergabe eines Kostenanschlages, welcher dieser Mittheilung beigefügt ist, glauben wir verzichten zu dürfen, da verschiedene der Annahmen auf zu unsichere Grundlage sich stützen.

Parker hält während der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen zum Zwecke der Chloratgewinnung die Oberfläche des Elektrolyten mit einer etwa 25 mm dicken Schicht haselnussgrosser Stücke von Bimsstein bedeckt. Die mit den Gasbläschen fortgerissenen Theile der Chloratlösung bilden nicht nur eine Verlustquelle von Chlorat, sondern auch eine nicht zu unterschätzende Gefahr für die Fabrikanlagen und vor Allem für die Arbeiter. Das Holzwerk der Gebäude und Einrichtungen, sowie die Kleidungsstücke der Arbeiter mit Chlorat imprägnirt, haben ihrer leichten Entzündlichkeit wegen schon mehrfach zu Brandschäden und Todesfällen Veranlassung gegeben. Die Bimssteinschicht soll das Chlorat zurückhalten. Die von Parker benutzten Apparate sind einfacher Art. Ein Eisenbottich bildet die Kathode; eingehängte Kohleblöcke oder Platinkörper bilden die Anoden. Diaphragmen sind nicht erforderlich. Die Kathodenstromdichte ist zu 200 A. per qm angegeben, die Temperatur der Elektrolyten zu 30 bis 40°. U.S.A.P. Nr. 633272 vom 19. Sept. 1899.

Hypochlorite.

Für die Herstellung von Bleichflüssigkeiten bringen Haas & Oettel in einem englischen Patente Nr. 10215 von 1899 einen Apparat in Vorschlag, in welchem die Flüssigkeitsströmung durch Oeffnungen in den hinter einander geschalteten Elektroden geregelt wird. Zu diesem Zwecke erhalten die Elektroden Lochungen, welche in vertikaler Reihe, und zwar die ersten Elektroden etwa in ihrer Mittellinie, die zweite in der Nähe der Seitenkanten, die dritte wieder in der Mittellinie und so fort. Es unterliegt keinem Zweifel, dass diese Art der Flüssigkeitsführung eine sehr wirksame sein muss.

Deutsche Patente.

Jünger, Verfahren zur Herstellung hochprozentigen Chlorkaliums. Nr. 102075 von 1897.

Hartenstein, Verfahren und Apparat zur Herstellung von Calciumcarbid. Nr. 102820 von 1897.

Rhodin, Apparat zur Elektrolyse von Salzlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode. Nr. 102774 von 1896.

Glaubitz, Verfahren zur Verwerthung von Kalium- und Natriumcarbonatlaugen. Nr. 102825 von 1898.

Wehner & Kandler, Darstellung von Carbiden. Nr. 103058 von 1898.

Basse & Faure, Verfahren zur kontinuirlichen Darstellung von Natriumbisulfat aus Soda. Nr. 103064 von 1898.

Kossuth, Gewinnung von Brom aus bromhaltigen Endlaugen mittels Elektrolyse. Nr. 103644 von 1897.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Verfahren zur Regenerirung von Chromsäure aus Chromoxydsalzlösungen auf elektrolytischem Wege. Nr. 103860 von 1898.

Alvisi, Verfahren zur Darstellung von Ammoniumperchlorat aus Natriumperchlorat und Ammoniumnitrat. Nr. 103993 von 1898.

Solvay & Co., Apparat zur kontinuirlichen Elektrolyse von Alkalisalzen mittels Quecksilberkathode. Nr. 104900 v. 1898.

Roepper & Richards, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Verbindungen durch Wechselstrom. Nr. 105007 von 1898.

Deissler, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Alkalipersulfat und Alkalipermanganat. Nr. 105008 von 1898.

Moog, Verfahren zur gleichzeitigen Reinigung und Anreicherung roher Pottaschelaugen auf elektrolytischem Wege. Nr. 104910 von 1898.

Riepe, Verfahren zur Herstellung von Cyankali. Nr. 105051 von 1898.

Haas, elektrolytischer Apparat, insbesondere zur Herstellung von Bleichflüssigkeiten. Nr. 105054 von 1898.

Luckow, Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von unlöslichen oder schwer löslichen Oxyden oder Salzen und Metallen oder Nichtmetallen aus unlöslichen Oxyden. Nr. 105143 von 1895.

Schmalhausen, Verfahren zur Zersetzung von Alkalichlorid oder anderer in Lösung befindlicher Stoffe durch Elektrolyse. Nr. 105298 von 1897.

Memmo, Verfahren und Ofen zur Gewinnung eines industriell verwerthbaren Gases bei der Herstellung von Calciumcarbid. Nr. 105386 von 1897.

Wolff, Darstellung von Calciumcarbid ohne Anwendung des elektrischen Stromes. Nr. 105631 von 1898.

Meyer, Verfahren zur Darstellung von Phosphormetallen, insbesondere von solchen mit hohem Phosphorgehalt. Nr. 105834 von 1898.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Verfahren zur Darstellung eines neuen Oxydationsmittels aus Persulfosäure. Nr. 105857 von 1898.

Seyboth, Darstellung von Phosphorzink und Phosphorzinn auf nassem Wege; Zus. z. Pat. 93189. Nr. 106966 von 1899.

Acker, Verfahren zur Herstellung von möglichst wasserfreiem Alkalihydrat aus Alkali-Bleilegirungen mittels Dampf. Nr. 107226 von 1898.

Störmer, Apparat zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode. Nr. 107503 von 1898.

Bischof, Apparat zur Reduktion von Bleiglätte zu Bleisuboxyd. Nr. 107625 von 1898.

Nicolai, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Calciumcarbid. Nr. 108074 von 1898.

Wright, Apparat zur Elektrolyse von Salzlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode; Zus. z. Pat. 102774. Nr. 108127 von 1898.

Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud & Marnas, Verfahren zur Herstellung von für die Oxydation zu Baryumsuperoxyd geeignetem Baryt. Nr. 108255 von 1898.

Chemische Fabrik Griesheim, Verfahren zur Reinigung von Roh-Aetzalkalilaugen durch Diffusion. Nr. 108500 von 1898.

Landin, Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbid. Nr. 108548 von 1897.

Péniakoff, Verfahren zur Darstellung von Aetzalkalien. Nr. 108835 von 1897.

Meyerhoffer, Verfahren zur Reinigung von natürlichem Carnallit, sowie aller an Chlor oder Schwefelsäure gebundenen Kaliumverbindungen; Zus. z. Pat. 92812. Nr. 109101 von 1898.

Englische Patente.

Bilbie & Drivet, Verfahren zur Behandlung von Calciumcarbid. Nr. 19786 von 1898.

Kelly & Roantree, Apparat zur Herstellung von Calciumcarbid. Nr. 1819 von 1898.

Heibling, elektrolytische Herstellung von Alkalibichromaten. Nr. 4624 von 1898.

Bradley & Jacobs, Verfahren zur Herstellung von Oxyden. Nr. 26059 v. 1898.

Diessler & Dickmann, Herstellung von Metallcarbiden. Nr. 4861 von 1898.

Otto, Jodoform. Nr. 16122 von 1898.

Solovay & Co., Elektrolyse. Nr. 7470 und 7471 von 1898.

Brock & the United Alkali Co., Kaliumchlorat und Natriumchlorat. Nr. 9002 von 1898.

Naef, Verfahren und Apparat zur Herstellung von Chlor und Chlorkalk. Nr. 5293 von 1898.

Kandler & Wehner, Verfahren und Apparat zur Herstellung von Carbiden. Nr. 25300 von 1898.

Hewes, Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbid. Nr. 4866 von 1898.

Aktiengesellschaft f. Zinkindustrie, vorm. Wilh. Grillo, Gewinnung von Schwefelsäure und Schwefeltrioxyd aus Gasen. Nr. 25158 von 1898.

Glaubitz, Verfahren zur Verwerthung von Kalium- und Natriumcarbonatlaugen. Nr. 27265 von 1898.

Bueb, Gewinnung von Cyan aus Kohlengasen. Nr. 9075 von 1898.

Chemische Fabrik Griesheim, Reinigung von Aetzalkali. Nr. 11650 von 1898.

Kynaston, Zelle zur elektrolytischen Zersetzung von Alkalichloridlösung mittels Quecksilberkathode. Nr. 15967 von 1898.

Graham, Apparat und Verfahren zur Herstellung von Aetzalkali und Natrium. Nr. 17415 von 1898.

Kelvin, elektrolytischer Apparat zur Herstellung von Alkali. Nr. 18522 von 1898.

Eldridge, Clark & Blum, Calciumcarbid. Nr. 9156 von 1899.

Raschen & United Alkali Co., Cyanide und Ferrocyanide aus Sulfocyaniden. Nr. 19767 von 1898.

Elstner, Metalloxyde. Nr. 20450 von 1898.
Macivor & Spenger, Chromoxyd direkt aus Chromerz. Nr. 20681 von 1898.
Rhodin, elektrolytischer Apparat. Nr. 11422 von 1899.
Horry, Calciumcarbid. Nr. 14261 von 1899.
Edser, elektrolytische Zerlegung von Alkalisalzen. Nr. 18958 von 1898.
Wehner & Kandler, Herstellung von kleinen Carbidmassen. Nr. 7160 von 1899.
Bond, Behandlung von Calciumcarbid. Nr. 23346 von 1898.
Pope & Barton, Verfahren und Apparat zur Herstellung von Bleioxyden. Nr. 17178 von 1898.
Rigg, Herstellung von Zinkoxyd und Zinkcarbonat aus Erzen. Nr. 22366 von 1898.
Muspratt, Smith & United Alkali Co., Hypochlorite. Nr. 25748, 25925, 25962, 25963 von 1898.
Berton, Verarbeitung von Blei, Zinn, Kupfer und anderen Metallen auf ihre Oxyde. Nr. 25477 von 1898.
Hartenstein, Metallcarbide. Nr. 16128 von 1899.
Placet, Akkumulator. Nr. 16636 von 1899.
Goldschmidt, Natriumbichromat. Nr. 25020 von 1898.
Schmidt, Kohle für die Carbidgewinnung. Nr. 18263 von 1899.
Dziuk, Cyanide. Nr. 5758 von 1898.
Charlier, Herstellung von Bleiweiss unter Gewinnung von Silber. Nr. 552 von 1899.
Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, vorm. Rössler, Herstellung von Natriumcyanid. Nr. 279 von 1899.
Verein Chemischer Fabriken, Schwefeltrioxyd. Nr. 3185 von 1899.
Acker, Alkali und Chlor. Nr. 16935, 16947, 16963 von 1899.
Drescher, Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff und anderen Superoxyden. Nr. 21333 von 1899.
de Bechi, Zinkoxyd. Nr. 3475 von 1899.
Chalandre, Colas & Gérard, Elektrolyse von Salzlösungen. Nr. 3648 von 1899.
Störmer, Apparat zur Elektrolyse von Salzlösungen. Nr. 23049 von 1899.

Amerikanische Patente.

Sämmtlich von 1899.

Uehling, Verfahren und Apparat zum Reduziren und Oxydiren von Salzen. Nr. 620683.
Krebs, Wiedergewinnung von Chromaten aus Gerbbrühen. Nr. 620935.
Lang, Pistor & Otto, Reinigung von Aetzalkalien. Nr. 623918.
Frank & Caro, Cyanide. Nr. 623709.
Jacobs, Herstellung löslicher Baryumverbindung. Nr. 624041.
Precht, Verpacken von Aetzalkalien. Nr. 624972.
Bailey, Cox & Hey, Bleiweiss. Nr. 625918.
Horry, Calciumcarbid. Nr. 628806.
Roberts, Carbide. Nr. 629394.
Le Blanc & Reisenegger, Chromsäure. Nr. 630621.
Hartenstein, Metallcarbide. Nr. 630690.
Rosenblum & Yarnold, Apparat zur Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd. Nr. 634093.
Baker, Verfahren und Apparat zur Elektrolyse von Salzlösungen. Nr. 636234.
Bunn & Case, Bleioxyd. Nr. 639209.
Ramage, Verfahren und Apparat zur Herstellung von Eisenvitriol. Nr. 640026.

Organische Verbindungen.

Die organische Elektrochemie macht langsame aber stetige Fortschritte und es dürfte bald die Zeit gekommen sein, wo genügend Versuchsergebnisse vorliegen, um einerseits die Feststellung allgemeiner Gesetzmässigkeiten, andererseits eine ausgiebigere technische Anwendung zu gestatten.

1. Elektrolyse organischer Verbindungen.

Einen Beitrag zur Elektrolyse halogenisirter Fettsäuren liefert die Arbeit von J. Troeger und E. Ewers (Journ. f. prakt. Chem. **59**, 464). Darnach entsteht aus *αaβ*-trichlorbuttersaurem Natrium $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot COONa$ an der Anode ein Tetrachlorhexylenglycol. Während also, wie die Genannten früher gefunden haben (Journ. f. prakt. Chem. **58**, 120), Dichlorpropionsäure $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot COOH$ Dichlorpropionsäuredichloräthylester $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot COO \cdot CCl_2 \cdot CH_3$ ergiebt, analog dem von Elbs (Journ. f. prakt. Chem. **47**, 104 und **55**, 502) bei der Elektrolyse der Trichloressigsäure $CCl_3 \cdot COOH$ erhaltenen Trichloressigsäuretrichlormethylester $CCl_3 \cdot COO \cdot CCl_3$, verläuft die Reaktion bei der *ααβ*-Trichlorbuttersäure verwickelter. Die Verfasser nehmen folgenden Verlauf der Umsetzung an:

$$\text{I. } 2\,CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot COO- = 2\,CO_2 + CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CCl_2 \cdot CHCl \cdot CH_3.$$

$$\text{II. } CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CCl_2 \cdot CHCl \cdot CH_3 + 2\,H_2O$$
$$= 2\,HCl + CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CCl_2 \cdot CCl_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3.$$

Es entstände somit primär an der Anode unter Kohlendioxydabspaltung ein Hexachlorhexan; sekundär setzte sich das Wasser der Lösung mit den leicht reagirenden beiden *β*-ständigen Chloratomen um unter Bildung von Salzsäure und Tetrachlorhexylenglycol. Vorläufig halten jedoch Troeger und Ewers diese Deutung des Vorganges noch nicht für durchaus sicher festgestellt, zumal gelegentlich unter scheinbar gleichen Versuchsbedingungen andere Produkte auftraten.

Die schon mehrfach mit Erfolg zu Strukturnachweisen benutzte Synthese von Crum-Brown und Walker (Ann. **261**, 107; **274**, 41) hat G. Komppa (Chem. Centralbl. **70** [1899], II, 1016) zum Aufbau der *n*-Dekamethylendicarbonsäure aus *n*-Pimelinsäure verwendet:

$$2\,(CH_2)_5 \begin{matrix} \diagup COOC_2H_5 \\ \diagdown COO- \end{matrix} = (CH_2)_{10} \begin{matrix} \diagup COOC_2H_5 \\ \diagdown COOC_2H_5 \end{matrix} + 2\,CO_2.$$

n-Pimelinsäurediäthylester wurde durch partielle Verseifung in das Esterkaliumsalz verwandelt und dieses in wässeriger Lösung elektrolysirt, wobei unter Entwicklung nach Melonen riechender Gase sich *n*-Dekamethylendicarbonsäurediäthylester als dickes Oel abschied. Die hieraus durch Verseifung erhaltene freie Säure krystallisirte aus siedendem Wasser in feinen, flachen, farblosen Nadeln, welche bei 125—127° schmolzen und sich als identisch erwiesen mit der von Krafft und Nördlinger (B. d. d. chem. Ges. **23**, 2356) aus Bromundecylsäure mittels Cyankalium gewonnenen, bezüglich ihrer Struktur nicht ganz sicher festgelegten Dekamethylendicarbonsäure. Durch die elektrochemische Synthese ist nunmehr dieser Nachweis endgiltig geliefert und zugleich für die Nördlinger'sche Bromundecylsäure die Formel $CH_2Br(CH_2)_9COOH$, für die Undecylensäure, aus der sie durch Addition von Bromwasserstoff entsteht, die Formel $CH_2 = CH(CH_2)_8COOH$ sichergestellt.

In Verfolg früherer Versuche (Zeitschr. f. Elektrochem. **5**, 256; dieses Jahrb. **5**, 410) hat C. Schall (Zeitschr. f. Elektrochem. **6**, 102) eine Lösung von benzoesaurem Natrium $C_6H_5 \cdot COONa$ in geschmolzener Benzoesäure bei 100 Volt zwischen Silberelektroden elektrolysirt und dabei in geringer Ausbeute Krystalle erhalten, die er für Diphenyl $C_6H_5 \cdot C_6H_5$ anspricht, so dass also unter diesen Bedingungen eine analoge Umsetzung vor sich ginge wie die Bildung von Dimethyl bei der Elektrolyse von essigsaurem Natrium.

2. Elektrolytische Reduktions- und Oxydationsverfahren.

Von Nitrokörpern sind bisher fast ausschliesslich solche aus der aromatischen Reihe der elektrolytischen Reduktion unterworfen worden; nunmehr ist über eine Arbeit von P. Pierron (Bull. Soc. Chim. Paris. **21**, 780—785) zu berichten, welche zu allgemeinen Gesetzmässigkeiten bei der Reduktion fetter Nitrokohlenwasserstoffe in saurer Lösung geführt hat. Als Kathodenflüssigkeit dient eine Lösung des betreffenden Nitrokörpers in 10- bis 15prozentiger alkoholischer Schwefelsäure, als Anodenflüssigkeit Akkumulatorensäure, als Kathode Nickel, als Anode Platin; die Stromdichte beträgt 4 bis 7,5 Amp. auf 1 qdm.

Bleibt die Temperatur unter 15 bis 20°, so erhält man die β-Alkylhydroxylamine

$$R \cdot NO_2 + 4H = R \cdot NHOH + H_2O,$$

steigt sie auf 70 bis 75°, die Amine

$$R \cdot NO_2 + 6H = R \cdot NH_2 + 2H_2O.$$

So lieferte Nitromethan CH_3NO_2:

β-Methylhydroxylamin CH_3NHOH bezw. Methylamin CH_3NH_2,

Nitroäthan $C_2H_5NO_2$:

β-Aethylhydroxylamin C_2H_5NHOH bezw. Aethylamin $C_2H_5NH_2$,

n-Nitropropan $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2NO_2$:

β-n-Propylhydroxylamin $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2NHOH$
bezw. n-Propylamin $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2NH_2$.

Verwickelter wird der Reduktionsvorgang, wenn die Kathodenflüssigkeit konzentrirte Salzsäure oder 90prozentige Schwefelsäure enthält. In der Hauptsache entsteht hierbei einfaches Hydroxylamin und Aldehyd bezw. Keton, Substanzen, die aus der Spaltung eines ursprünglich sich bildenden Oxims hervorgehen im Sinne des folgenden Schemas:

$$CH_3NO_2 + 2H = CH_2 = NOH + H_2O = NH_2OH + CH_2O.$$

Die Reduktionsversuche mit aromatischen Nitrokörpern bewegen sich in den früher schon eingeschlagenen Richtungen. Nach dem von Elbs (Zeitschr. f. Elektrochem. **5**, 108—113, 113—115, 322—324; dieses Jahrb. **5**, 434—442) angegebenen, für präparative Zwecke geeigneten Verfahren hat A. Rohde m-Nitrotoluol $\underset{(1)}{CH_3} \cdot C_6H_4\underset{(3)}{NO_2}$ zu m-Azo- und Hydrazotoluol reduzirt (Zeitschr. f. Elektrochem. **5**, 322 bis 324). m-Azotoluol

$$\begin{array}{c} H \quad\quad H \\ H\bigcirc N = N \bigcirc H \\ H \quad H \quad H \quad H \\ CH_3 \quad\quad CH_3 \end{array}$$

erhält man in einer Ausbeute von 91% der Theorie; es krystallisirt aus Alkohol in gelbrothen Blättern, aus Aether in dicken, rothen Prismen; beide Formen schmelzen bei 54°.

m-Hydrazotoluol

$$\begin{array}{c} H \quad\quad H \\ H\bigcirc NH - NH \bigcirc H \\ H \quad H \quad H \quad H \\ CH_3 \quad\quad CH_3 \end{array}$$

entsteht in guter Ausbeute als farbloses, zähflüssiges, rasch durch Oxydation gelb werdendes Oel, welches sich durch heisse, 10prozentige Salzsäure leicht zu salzsaurem m-Dimethylbenzidin (m-Tolidin)

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ HCl \cdot NH_2\bigcirc - \bigcirc NH_2 \cdot HCl \end{array}$$

umlagert; dieses krystallisirt aus der sauren Lösung in glänzenden Schuppen aus. Die Ausbeute aus m-Nitrotoluol beträgt 70% der theoretischen. Die freie Base fällt aus der Lösung des Salzes durch Alkali harzig aus und schwärzt sich rasch.

Das eben erwähnte Verfahren zur elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper zu Azo- und Hydrazokörpern ist Gegenstand von Patenten der Anilinölfabrik A. Wülfing. D. R.-P. Nr. 100234 bezieht sich auf Nitrobenzol und seine Homologen, sowie auf Nitroanisol und seine Homologen, D. R.-P. Nr. 100233 auf *m*-Nitroanilin, D. R.-P. Nr. 108427 auf Halogennitrobenzole, Nitrobenzolsulfonsäuren und Nitrobenzolcarbonsäuren.

Kauffmann und Hof (Chem. Ztg. **20** [1896], 542) haben bei der elektrochemischen Reduktion des *m*-Nitrobenzaldehydes in alkalischer Lösung neben sehr wenig *m*-Azobenzylalkohol in der Hauptsache *m*-Azobenzoesäure erhalten und dafür folgende experimentell begründete Erklärung gegeben:

1. Durch das Alkali verwandelt sich der Nitroaldehyd in äquivalente Mengen Nitrosäure und Nitroalkohol

$$2\begin{array}{c}H\\ H\bigcirc NO_2\\ H\quad H\\ CHO\end{array} + KOH = \begin{array}{c}H\\ H\bigcirc NO_2\\ H\quad H\\ COOK\end{array} + \begin{array}{c}H\\ H\bigcirc NO_2\\ H\quad H\\ CH_2OH\end{array}.$$

2. Die Nitrosäure wird zu Azosäure reduzirt

$$2\begin{array}{c}H\\ H\bigcirc NO_2\\ H\quad H\\ COOH\end{array} + 8H = 4H_2O + \begin{array}{c}H\\ H\bigcirc N\\ H\quad H\\ COOH\end{array}\!\!=\!\!\begin{array}{c}H\\ N\bigcirc H\\ H\quad H\\ COOH\end{array},$$

während der grösste Theil des Nitroalkohols nicht analog reagirt, sondern unter dem Einfluss der kochenden Kalilauge in ein Gemisch aus 3 Aequiv. Azoxysäure und 1 Aequiv. Azoxyalkohol übergeht

$$8\begin{array}{c}H\\ H\bigcirc NO_2\\ H\quad H\\ CH_2OH\end{array} = 3\begin{array}{c}H\\ H\bigcirc N\\ H\quad H\\ COOH\end{array}\!\!\overset{O}{=}\!\!\begin{array}{c}H\\ N\bigcirc H\\ H\quad H\\ COOH\end{array} + \begin{array}{c}H\\ H\bigcirc N\\ H\quad H\\ CH_2OH\end{array}\!\!\overset{O}{-}\!\!\begin{array}{c}H\\ N\bigcirc H\\ H\quad H\\ CH_2OH\end{array} + 6H_2O,$$

welches schliesslich *m*-Azobenzoesäure und *m*-Azobenzylalkohol liefert.

Bei Wiederholung dieser Versuche, vielleicht unter etwas anderen Bedingungen, da hierüber genaue Angaben nicht vorliegen, fand W. Löb (Zeitschr. f. Elektrochem. **5**, 456—462), dass, den obigen Ergebnissen entsprechend, nur sehr wenig *m*-Azobenzylalkohol auftritt, die Azosäure jedoch, das Hauptprodukt, nur zum kleineren Theile aus *m*-Azobenzoesäure, zum grösseren aus *m*-Benzoesäureazobenzylalkohol $\begin{array}{c}H\\ H\bigcirc N\\ H\quad H\\ COOH\end{array}\!\!=\!\!\begin{array}{c}H\\ N\bigcirc H\\ H\quad H\\ CH_2OH\end{array}$ besteht.

Dieser Beobachtung entsprangen Versuche zur Gewinnung anderer gemischter Azokörper, die in einer Reihe von Fällen erfolg-

reich waren; freilich müssen bestimmte, jedem einzelnen Ausgangsmaterial besonders angepasste Arbeitsbedingungen eingehalten werden; insbesondere darf das Alkali jeweils erst zu der fertig gemischten alkoholischen Lösung der beiden Komponenten zugesetzt werden.

Die Versuchsanordnung war in allen Fällen die gleiche und bekannte. Die Reduktionsflüssigkeit wurde in einen Thonzylinder gebracht bei Anwendung von Platin- und Nickelkathoden, in das äussere starkwandige Becherglas, wenn Quecksilber als Kathode verwandt wurde. Das Quecksilber bedeckte in diesem Falle in einer Schicht von 0,5 bis 1 cm den Boden und erhielt mittels eines isolirten Drahtes die Stromzuführung.

Als Anodenlösung diente starke Natronlauge, als Anode ein Platinblech. Sämmtliche Reduktionen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt. Die Stromgrössen können innerhalb weiter Grenzen schwanken. Löb benutzte durchgängig geringe Stromdichten, überzeugte sich jedoch, dass das Elbs'sche Verfahren hoher Stromdichten auch zur elektrolytischen Darstellung gemischter Azokörper mit gutem Erfolge anwendbar ist.

Einige Beispiele mögen das Verfahren zur Darstellung gemischter Azokörper erläutern.

o-Toluolazobenzol (*o*-Methylazobenzol).

$$\underset{(2)}{CH_3} \cdot C_6H_4 \underset{(1)}{N} = NC_6H_5.$$

30 g Nitrobenzol und 30 g *o*-Nitrotoluol werden in 220 ccm Alkohol gelöst und 8 g Natriumhydrat in 40 ccm Wasser zugesetzt. Die Flüssigkeit wird unter Verwendung einer Platinkathode bei einer Spannung von 10 Volt mit 2,2 Ampère Stromdichte pro qdm 24 Stunden lang elektrolysirt. Das Gemisch von *o*-Azotoluol, Azobenzol und *o*-Methylazobenzol wird mit Wasser gefällt, mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung durch gekörntes Chlorcalcium vom Wasser befreit. Nach Verdunsten des Aethers erhält man durch Destillation im Vakuum bei 180 bis 185° das Methylazobenzol als rothes, leicht bewegliches und auch in der Kälte nicht erstarrendes Oel, während der Fraktionsrückstand schnell zu rothen Krystallen von Azobenzol und Azotoluol erstarrt. Die Ausbeute an Methylazobenzol ist gering, sie beträgt nur 20% der möglichen.

Azobenzoesäurebenzylalkohol.

$$m - COOH \cdot C_6H_4N = NC_6H_4 \cdot CH_2OH - m.$$

10 g *m*-Nitrobenzaldehyd werden in 50 ccm Alkohol gelöst und nach dem Erkalten eine kalte Lösung von 5 g Kalihydrat in 50 ccm

Wasser hinzugesetzt und die Lösung einige Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Sie färbt sich hierbei braunroth, bleibt aber klar. Nach einer Elektrolyse von 10 Stunden Dauer mit 1,2 Amp. Stromdichte pro qdm (6 Volt) bei Zimmertemperatur resultirt eine rothe Lösung, die nach dem Verdünnen mit Wasser durch Ausäthern vom Azobenzylalkohol befreit wird (Ausbeute 1,5 g). Die wässrige Lösung wird mit Salzsäure gefällt und der abfiltrirte Niederschlag mit Alkohol von 80% ausgekocht. Die *m*-Azobenzoesäure (ca. 1,5 g) bleibt zurück, während der gemischte Azokörper löslich ist. Man verdampft das Filtrat zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Aether auf, in dem die Azobenzoesäure gleichfalls unlöslich ist, und fällt mit Petroläther. Die neue Säure wird so in Form gelber Flocken gewonnen, welche aus absolutem Alkohol in gelben Blättchen krystallisiren und bei 182 bis 183° zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen. Die Ausbeute beträgt 4 bis 4,5 g. In der Substanz liegt der bisher unbekannte *m*-Azobenzoesäurebenzylalkohol vor.

Azotoluolbenzoesäure.

$$p - CH_3 \cdot C_6 H_4 N{=}N C_6 H_4 \cdot COOH - m.$$

Diese bisher gleichfalls unbekannte Säure wird auf folgende Weise gewonnen.

3,4 g *p*-Nitrotoluol, 4,2 g *m*-Nitrobenzoesäure werden in 70 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser, dem 4 g Natriumhydrat zugesetzt sind, gelöst (immer zuerst die Komponenten in Alkohol gelöst, dann erst Zusatz der wässrigen Lauge) und unter denselben elektrolytischen Verhältnissen, wie bei Versuch II, reduzirt.

Nach der Entfernung des *p*-Azotoluols durch Ausäthern nach starker Verdünnung mit Wasser wird die abgelassene Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, der Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser gründlich ausgewaschen und getrocknet. Die fein pulverisirte Substanz wird nun mit Aether extrahirt, in welchem die neue Säure im Gegensatz zu der *m*-Azobenzoesäure löslich ist. Durch Verdunstung des Aethers erhält man sie in gelben Blättchen, welche in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich sind. Schmp. ca. 192°. Die Ausbeute beträgt 3 g; sie ist schlecht, da in diesem Falle die ungleiche Löslichkeit der Ausgangsmaterialien Schwierigkeiten macht.

m-Sulfoazobenzoesäure.

$$m \cdot SO_3 H \cdot C_6 H_4 \cdot N = N \cdot C_6 H_4 \cdot COOH - m.$$

7 g nitrobenzolsulfonsaures Kalium, 4,2 g *m*-Nitrobenzoesäure, 3 g Kalihydrat in 150 ccm Wasser werden 12 Stunden mit 1,2 Amp.

Stromdichte pro qdm (6 Volt) bei Zimmertemperatur kathodisch elektrolysirt. Die resultirende, klare, gelbrothe Lösung giebt mit Salzsäure einen dicken, rein gelben Niederschlag, der abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Das Filtrat des ersten Niederschlages wird zur Trockne verdampft und mit Alkohol extrahirt. Die vereinigten alkoholischen Mutterlaugen liefern beim Eindampfen neue Mengen des Körpers. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Nebenprodukte *m*-Azobenzoesäure oder *m*-Azobenzolsulfonsäure bilden sich in Abhängigkeit von der mehr oder weniger genauen Erreichung äquimolekularer Lösungen.

Die neue Säure bildet gelbe, undeutliche Blättchen, die ohne zu schmelzen auf dem Platinblech unter eigenthümlicher Verkohlung sich zersetzen; es bilden sich lange wollartige Kohlenraupen.

Die Eigenschaften der Säure liegen in der Mitte zwischen *m*-Azobenzoesäure und *m*-Azobenzolsulfonsäure.

Sie ist mit gelber Farbe sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (Unterschied von *m*-Azobenzoesäure), unlöslich hingegen in Aether (Unterschied von *m*-Azobenzolsulfonsäure). In konzentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe, die beim Kochen gelbroth wird. Die Salze sind fast alle gelb gefärbt und mit Ausnahme des Bleisalzes schon in kaltem Wasser leicht löslich.

Weiter wurden noch dargestellt: *m*-Amidobenzolazo-*m*-benzoesäure $\underset{(3)}{NH_2}C_6H_4\underset{(1)}{N=N}C_6H_4\cdot \underset{(3)}{COOH}$ aus *m*-Nitranilin $\underset{(3)}{NH_2}C_6H_4\underset{(1)}{NO_2}$ und *m*-Nitrobenzoesäure $\underset{(1)}{NO_2}C_6H_4\cdot\underset{(3)}{COOH}$ — Ausbeute wenig befriedigend und sehr schwankend —, *p*-Amidosulfobenzolazo-*m*-benzoesäure $\underset{(4)}{NH_2}C_6H_3(SO_3H)\underset{(1)}{N=N}C_6H_4\cdot\underset{(3)}{COOH}$ aus *p*-Nitranilinsulfonsäure $\underset{(4)}{NH_2}C_6H_3(SO_3H)\underset{(1)}{NO_2}$ und *m*-Nitrobenzoesäure — Ausbeute 60 % der berechneten Menge — und *p*-Dimethylamidobenzolazo-*m*-benzoesäure $(CH_3)_2\underset{(4)}{N}C_6H_4\underset{(1)}{N=N}C_6H_4\cdot\underset{(3)}{COOH}$ aus *p*-Nitrodimethylanilin $(CH_3)_2\underset{(4)}{N}C_6H_4\underset{(1)}{NO_2}$ und *m*-Nitrobenzoesäure in einer Ausbeute von 40 % der Theorie.

Nebenbei unterwarf Löb auch noch einige einfache Nitrokörper unter analogen Bedingungen der elektrochemischen Reduktion; so erhielt er aus *p*-Nitranilinsulfonsäure *p*-Diamidoazobenzoldisulfonsäure $\underset{(4)}{NH_2}C_6H_3(SO_3H)\underset{(1)}{N=N}C_6H_3(SO_3H)\underset{(4)}{NH_2}$, aus *p*-Nitrodimethylanilin *p*-Tetramethyldiamidoazobenzol $(CH_3)_2\underset{(4)}{N}C_6H_4\underset{(1)}{N=N}C_6H_4\underset{(4)}{N}(CH_3)_2$, aus

m-**Nitrobenzolsulfonsäure** *m*-**Azobenzoldisulfonsäure** $SO_3H \cdot C_6H_4N$ (3)
$= NC_6H_4 \cdot SO_3H$, (1) (3) aus *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfonsäure (H, H, NO_2, CH_3, H, SO_3H am Benzolring) *p*-Azotoluol-*o*-disulfonsäure (H, H, CH_3, H, SO_3H am Benzolring)$-N=N-$(H, H, H, CH_3, SO_3H am Benzolring).

Hierbei fällt auf, dass einige Ergebnisse der von Elbs aufgestellten und bisher durchweg bewährten Regel widersprechen, dass nur *m*-Nitroamine *m*-Amidoazokörper, *o*- und *p*-Nitroamine dagegen unter denselben Bedingungen *o*- und *p*-Diamine liefern, ein Umstand, auf den Löb selbst hinweist.

Zwei Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und aromatischen Nitrokörpern mittels des elektrischen Stromes, über welche theilweise schon berichtet ist (Zeitschr. f. Elektrochem. **4**, 428—437; dieses Jahrb. **5**, 430), hat sich W. Löb patentrechtlich schützen lassen. D. R.-P. Nr. 100610 beschreibt die Gewinnung des *p*-Anhydrohydroxylaminbenzylalkohols in polymerer Form $\left[C_6H_4<^{NHOH}_{CH_2OH} - H_2O\right]_x$, D. R.-P. Nr. 99312 die des Methylen-di-*p*-Anhydroamidobenzylalkohols

$$CH_2<^{NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2}_{NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2}>O.$$

Um die erstgenannte Substanz zu erhalten, löst man 30 g Nitrobenzol, 75 ccm 40prozentige Formaldehydlösung und 30 ccm konzentrirte Schwefelsäure in 200 ccm Alkohol klar auf und bringt das Gemisch als Kathodenflüssigkeit in einen Elektrolysirapparat bei einer Stromdichte $D_{100} = 1{,}8$ Amp. und einer Temperatur von 35°. Die Einwirkung des Stromes wird bis zum Auftreten einer gleichmässigen Wasserstoffentwicklung fortgesetzt (für 1,8 Amp. etwa 30 Stunden). Man kann die Schwefelsäure durch 105 ccm rauchende Salzsäure bei einer auf 2,5 Amp. gesteigerten Stromdichte und einer Temperatur von 40° ersetzen. Der ausgeschiedene rothe Niederschlag wird abfiltrirt und ausgewaschen.

Ersetzt man das Nitrobenzol durch andere aromatische Nitrokörper mit freier *p*-Stellung, so erhält man analoge Verbindungen.

Die Vorschrift zur Darstellung des Methylendianhydroamidobenzylalkohols lautet:

30 g Nitrobenzol, 75 ccm 40prozentige Formaldehydlösung, 105 ccm rauchende Salzsäure und 210 ccm Alkohol werden bei

Zimmerwärme der reduzirenden Einwirkung des Stromes bei einer Stromdichte an der Bleikathode von höchstens 1 Amp. auf 1 qdm bis zum Beginn der Wasserstoffentwicklung ausgesetzt. Die klare, roth gefärbte Reaktionsflüssigkeit liefert beim Eindampfen das gelbroth gefärbte Salz des sekundären Amins, welches durch Lösen in Wasser und Behandeln mit Alkalien in die freie Base übergeht.

Entsprechend verhalten sich *m*-Dinitrobenzol $C_6H_4\underset{(1.3)}{(NO_2)_2}$, *o*-Nitrotoluol $\underset{(1)}{CH_3}\cdot C_6H_4\underset{(2)}{NO_2}$, *m*-Nitrotoluol $\underset{(1)}{CH_3}\cdot C_6H_4\underset{(3)}{NO_2}$ und andere aromatische Nitrokörper mit freier *p*-Stellung.

J. Möller (Zeitschr. f. Elektrochem. **5**, 463) fasst die Beobachtungen über die Bildung von Carbylamin bei der Reduktion von Nitrobenzol in alkalischer Lösung zusammen und weist darauf hin, dass bei der elektrolytischen Reduktion nur dann Phenylcarbylamin auftritt, wenn man ohne Diaphragma arbeitet. Es gelang nicht, Phenylcarbylamin in Substanz nachzuweisen, sondern seine Bildung wurde nur aus dem Auftreten des charakteristischen Geruches erschlossen.

Beim Strychnin hat J. Tafel (Ann. d. Chem. **301**, 302) gefunden, dass mittels elektrochemischer Reduktion Amidsauerstoff durch Wasserstoff ersetzbar ist. Diese Beobachtung wurde der Ausgangspunkt einer systematisch durchgeführten Untersuchung. Zunächst wiesen Th. B. Baillie und J. Tafel (Ber. **32**, 68—77) die Umsetzung: $R\cdot NH\cdot CO\cdot R_1 + 4H = R\cdot NH\cdot CH_2\cdot R_1 + H_2O$ als eine in weitem Umfange gültige Reaktion nach, wenn man Acylamine in stark schwefelsaurer Lösung als Kathodenflüssigkeit verwendet. Die Lösung des Säureamids wird in einer Thonzelle an einer Bleikathode reduzirt. Beispiel: 10 g Acet-*o*-Toluid $\underset{(1)}{CH_3}\cdot C_6H_4\cdot\underset{(2)}{NH}\cdot CO\cdot CH_3$, gelöst in 6 g konzentrirter Schwefelsäure und 40 g Wasser; Eiskühlung. 5 Amp. während 9 Stunden. Zurückgewonnen 3,25 g Acet-*o*-Toluid; Ausbeute an Aethyl-*o*-Toluidin $\underset{(1)}{CH_3}\cdot C_6H_4\cdot\underset{(2)}{NH}\cdot CH_2\cdot CH_3$ 67,5 % der berechneten Menge.

Analog wurden erhalten aus:

Acetanilid $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$: Aethylanilin $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_3$;

Benzamid $C_6H_5\cdot CO\cdot NH_2$: Benzylamin $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH_2$ (Ausbeute gering);

Dimethylbenzamid $C_6H_5\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$: Dimethylbenzylamin $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ (Ausbeute 63 %);

Acetyltetrahydrochinolin $\begin{array}{c} H\ H_2 \\ H \;\; H_2 \\ H \;\; N \; H_2 \\ H \;\; \dot{C}O\cdot CH_3 \end{array}$:

Aethyltetrahydrochinolin $\begin{array}{c} H\ H_2 \\ H \;\; H_2 \\ H \;\; N \; H_2 \\ H \;\; \dot{C}H_2\cdot CH_3 \end{array}$ (Ausbeute 76 %);

Benzoylpiperidin $\begin{array}{c} H_2 \\ H_2 \;\; H_2 \\ H_2 \; N \; H_2 \\ \dot{C}O\cdot C_6H_5 \end{array}$:

Benzylpiperidin $\begin{array}{c} H_2 \\ H_2 \;\; H_2 \\ H_2 \; N \; H_2 \\ \dot{C}H_2\cdot C_6H_5 \end{array}$ (Ausbeute 77 %);

Succinanil $\begin{array}{l} CH_2\cdot CO \\ | \\ CH_2\cdot CO \end{array} \!\!> N\cdot C_6H_5$:

Phenylpyrrolidon $\begin{array}{l} CH_2\cdot CO \\ | \\ CH_2\cdot CH_2 \end{array} \!\!> N\cdot C_6H_5$ (Ausbeute sehr gut).

Aus Acetamid $CH_3\cdot CO\cdot NH_2$ entstand dagegen kein Aethylamin $CH_3\cdot CH_2\cdot NH_2$, aus Acetylpiperidin $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot CH_3$ kein Aethylpiperidin $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_3$; auf Phenacetin $\underset{(1)}{C_2H_5O}\cdot C_6H_4\cdot \underset{(4)}{NH}\cdot CO\cdot CH_3$, Acetylmesidin $\underset{(1.3.5)}{(CH_3)_3}C_6H_2\cdot \underset{(2)}{NH}\cdot CO\cdot CH_3$, Benzanilid $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ und Benzoyltetrahydrochinolin $C_9H_{10}N\cdot CO\cdot C_6H_5$ liess sich die Reaktion nicht anwenden wegen der Schwerlöslichkeit dieser Amide in verdünnter Schwefelsäure. Die Reduktionsfähigkeit wird wesentlich begünstigt durch das Vorhandensein eines Benzolkernes im Molekül des Acylamins.

Caffeïn lässt sich ohne Schwierigkeit zu Desoxycaffeïn reduziren und Ber. **32**, 3206 wird der Nachweis geführt, dass der Reduktionsvorgang folgender Gleichung entspricht:

$$
\begin{array}{llll}
CH_3N - CO & & & \\
\;\;| \qquad\; | & & & \\
\;\;CO \quad C - N\diagdown CH_3 & + 4H = & & \\
\;\;| \qquad\; \| \qquad \rangle CH & & & \\
CH_3N - C - N\!\diagup & & &
\end{array}
\qquad
\begin{array}{ll}
CH_3N - CH_2 & \\
\;\;| \qquad\; | & \\
\;\;CO \quad C - N\diagdown CH_3 & + H_2O. \\
\;\;| \qquad\; \| \qquad \rangle CH & \\
CH_3N - C - N\!\diagup &
\end{array}
$$

Die Ausbeute an Desoxycaffeïn beträgt 80 % der berechneten Menge, wenn man 300 g Caffeïn in 1 l 50prozentiger Schwefelsäure löst und als Kathodenflüssigkeit an einer Bleikathode von 1 qm Oberfläche mit einem Strome von 120 Amp. bei 18° binnen etwa 3 Stunden reduzirt.

Nach dem nämlichen Verfahren hat J. Tafel (Ber. **32**, 3194) aus Theobromin mit 60 bis 70 % der theoretischen Ausbeute Desoxytheobromin erhalten:

$$
\begin{array}{ll}
\;\;NH - CO & \\
\;\;| \qquad\; | & \\
\;\;CO \quad C - N\diagdown CH_3 & + 4H = \\
\;\;| \qquad\; \| \qquad \rangle CH & \\
CH_3N — C - N\!\diagup &
\end{array}
\qquad
\begin{array}{ll}
\;\;NH - CH_2 & \\
\;\;| \qquad\; | & \\
\;\;CO \quad C - N\diagdown CH_3 & + H_2O. \\
\;\;| \qquad\; \| \qquad \rangle CH & \\
CH_3N — C - N\!\diagup &
\end{array}
$$

Auf die Angabe der im Einzelnen einzuhaltenden Versuchsbedingungen kann hier verzichtet werden, da Tafel beabsichtigt, in einer späteren Abhandlung diese einer ausgedehnten Anwendung fähige Methode der elektrolytischen Reduktion sammt den verwendeten Apparaten und unter besonderer Berücksichtigung der nothwendigen Vorsichtsmaassregeln zu beschreiben.

Das D. R.-P. Nr. 104664 der Firma E. Merck ist als eine Verbesserung der Angaben des D. R.-P. Nr. 90308 derselben Firma aufzufassen (siehe Zeitschr. f. Elektrochem. **3**, 389).

Bei der elektrolytischen Reduktion des Pyridins zu Piperidin:

$$
\begin{array}{ccc}
 & H & \\
H & \diagup\;\diagdown & H \\
H & \diagdown_{N}\diagup & H
\end{array}
+ 6H =
\begin{array}{ccc}
 & H_2 & \\
H_2 & \diagup\;\diagdown & H_2 \\
H_2 & \diagdown_{N}\diagup & H_2 \\
 & H &
\end{array}
$$

und des Chinolins zu Dihydrochinolin:

$$
\begin{array}{ccccc}
 & H & & H & \\
H & \diagup\;\diagdown & \diagup\;\diagdown & & H \\
H & \diagdown\;\diagup & \diagdown_{N}\diagup & & H \\
 & H & & &
\end{array}
+ 2H =
\begin{array}{ccccc}
 & H & & H_2 & \\
H & \diagup\;\diagdown & \diagup\;\diagdown & & H \\
H & \diagdown\;\diagup & \diagdown_{N}\diagup & & H \\
 & H & & H &
\end{array}
$$

kommt es wesentlich auf die Menge der vorhandenen Säure, die Art der Elektroden und die Reinheit des Elektrolyten an. Am zweckmässigsten verwendet man Anoden und Kathoden aus Blei, als Ka-

thodenflüssigkeit eine Lösung von Pyridin bezw. Chinolin in verdünnter Schwefelsäure, welche auf ein Aequivalent Base mindestens vier Aequivalente Säure enthält und frei von Metallsalzen, vor allem von Eisen- und Kupferverbindungen, sein muss. Auch das Diaphragma darf derartige Verunreinigungen nicht abgeben. Die Ausbeuten an Piperidin sollen sehr gut sein.

J. H. James (Journ. Am. Chem. Soc. **21**, 889—910) erhielt bei der elektrochemischen Reduktion von Benzoïn $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot E_6H_5$ in alkoholischer Natronlauge keine definirten Produkte, in alkoholischer Schwefesäure und alkoholischer Salzsäure bei 205 bis 206° schmelzende Körper, die analysirt wurden, ohne dass ein Strukturnachweis gelang. Die Reduktion von Benzil $E_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot E_6H_5$ in alkoholischer Natronlauge blieb ergebnisslos, in alkoholischer Schwefelsäure oder Salzsäure trat neben Benzoïn wieder die bei 205 bis 206° schmelzende Substanz auf. Man vergleiche hiermit die Untersuchungen von H. Kauffmann (Zeitschr. f. Elektroch. **2**, 365 und **4**, 461; dieses Jahrb. **5**, 444).

Erfahrungsgemäss findet man grössere praktische Schwierigkeiten bei der elektrochemischen Oxydation von Kohlenstoffverbindungen als bei der Reduktion; deshalb ist auch schon seit Jahren viel weniger über Oxydationsverfahren zu berichten als über Reduktionsverfahren.

J. H. James theilt mit (Journ. Am. Chem. Soc. **21**, 889 bis 910), dass es ihm in keiner Weise gelang, Toluol $C_6H_5 \cdot CH_3$ zu Benzoesäure $C_6H_5 \cdot COOH$ elektrochemisch zu oxydiren. Aus Benzoïn $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH)C_6H_5$ entstand an der Anode in alkalischer und in schwefelsaurer Lösung Benzoesäure in unbefriedigender Ausbeute, in salzsaurer Lösung Benzil $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ entweder allein oder gemischt mit Benzoesäure. Benzil lieferte an der Anode in alkalischer Lösung nichts Fassbares, in saurer Lösung geringe Mengen Benzoesäure. Auf die Versuchsbedingungen einzugehen lohnt sich nicht aus dem Grunde, weil in allen Fällen Alkohol als Lösungsmittel diente, wodurch werthvolle Ergebnisse von vornherein ausgeschlossen waren; denn man kann doch nicht eine ausgiebige und einfache Oxydation eines gelösten Körpers erwarten, wenn man den Anionen zum Angriff eine so leicht oxydirbare Substanz, wie sie der Alkohol ist, darbietet.

Ch. H. Clarke und Ed. F. Smith (Journ. Am. Chem. Soc. **21**, 967—972) erhielten bei der elektrolytischen Oxydation der Bernsteinsäure in alkalischer Lösung neben Sauerstoff Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Aethylen, Methan, Weinsäure und Oxalsäure. Auch diese Untersuchung konnte nur unklare Ergebnisse liefern wegen des

Zusatzes von Alkali, wodurch sich den eigentlichen Oxydationsprodukten die normalen Produkte der Elektrolyse bernsteinsauren Alkalis an der Anode, nämlich Aethylen und Kohlendioxyd beimengen müssen:

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot COO- \\ | \\ CH_2 \cdot COO- \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + 2\,CO_2.$$

R. Perlin (Diss. Berlin, März 1899) hat Versuche angestellt über die Oxydation des Anthrachinons und einiger seiner Derivate,

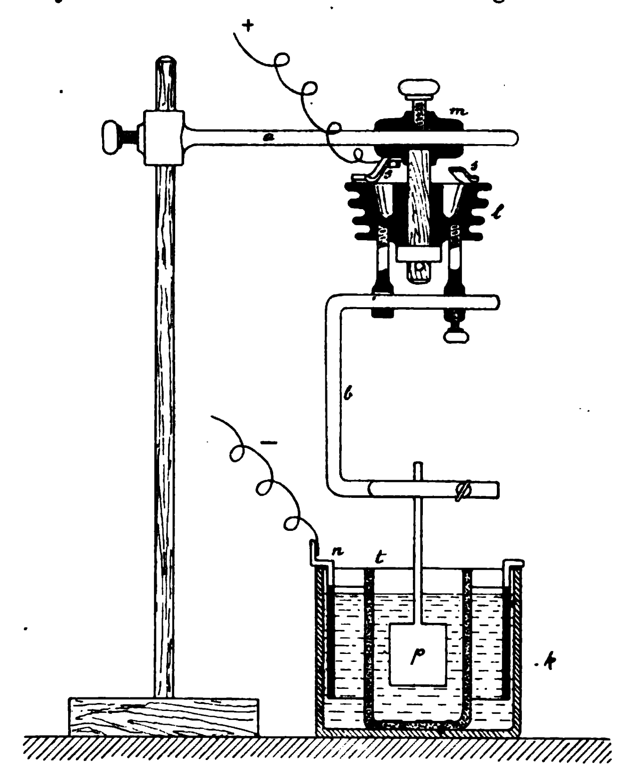


Fig. 191.

sowie des Phenanthrenchinons in schwefelsaurer Lösung. Den verwendeten Apparat veranschaulicht Fig. 191.

An dem Elektrodengestell *a* befindet sich eine Messinghülse *m*, in der eine Holzwelle *h* befestigt ist. An der Messinghülse sind Schleifkontakte *s* befestigt, die auf dem Laufrad *l* schleifen und die leitende Verbindung mit der Platinanode *p*, die zugleich als Rührer dient, bewirken. Der Strom geht durch *m*, *s*, *l*, den Messingbügel *b*, in den die Anode geklemmt ist, und der durch Messingschrauben mit dem Laufrad verbunden ist. Das Laufrad wird durch eine

Turbine getrieben. Das Elektrolysirgefäss besteht aus einem Kasten *k*, der eine Nickelkathode *n* und die Thonzelle *t* enthält. In der Thonzelle befindet sich die durch den Anodensauerstoff zu oxydirende Lösung.

1. Anthrachinon. Als Kathodenflüssigkeit dient gesättigte Kaliumcarbonatlösung, als Anodenflüssigkeit eine Lösung von 10 g Anthrachinon in 35 ccm 92prozentiger Schwefelsäure. Man elektrolysirt bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur mit einem Strome von 1 bis 1,5 Amp. bei einer mittleren Stromdichte von 0,2 Amp. auf 1 qcm. Nach 24 Stunden hat man ein aus Oxyanthrachinonen bestehendes Rohprodukt, welches 90% bis 96% Dioxyanthrachinone enthält und bei dessen Aufarbeitung gewonnen wurden:

CO OH

1. α-Monooxyanthrachinon

CO

CO

2. β-Monooxyanthrachinon OH

CO

CO OH

3. Chinizarin

CO OH

CO OH

4. Alizarin OH

CO

CO OH

5. Purpurin OH

CO OH

Erhöht man die Schwefelsäure-Konzentration der Anodenlösung, so entstehen sulfurirte Oxyanthrachinone; desgleichen, wenn man Sulfate statt Kaliumcarbonat als Kathodenflüssigkeit verwendet.

Benutzt man die Anthrachinon-Schwefelsäurelösung als Kathodenflüssigkeit, so entstehen Anthranole, Anthrone und Hydroanthranole.

CO NO$_2$

2. α-Mononitroanthrachinon. [Strukturformel] Eine Anodenflüssig-

CO

keit aus einer Lösung von α-Nitroanthrachinon in rauchender Schwefelsäure liefert ein Nitrooxyanthrachinon von nicht sicher bestimmter Struktur, neben einem Gemisch von Di- und überwiegend Trioxynitroanthrachinonen.

CO Br

Br

3. Dibromanthrachinon [Strukturformel] ergab unter ähnlichen

CO

Bedingungen violette Krystalle, deren Analyse auf ein Tetraoxydibromanthrachinon hindeutete.

4. Phenanthrenchinon [Strukturformel] CO CO lieferte ein Gemisch von Monoxyphenanthrenchinon und Trioxyphenanthrenchinon.

K. Ulsch (Zeitschr. f. Elektroch. 5, 539—541) hat die Bedingungen festzustellen versucht, unter denen gelöster Rohrzucker an der Anode völlig zu CO_2 und H_2O verbrannt wird. Arbeitet man mit einer verdünnten Lösung von Rohrzucker in sehr verdünnter Schwefelsäure, so erhält man höchstens 63 % des gesammten Kohlenstoffgehaltes in Form von Kohlensäure. Erheblich weiter geht die Oxydation, wenn man Schwefelsäure von 1,15 spez. Gew. verwendet und Mangansulfat als Sauerstoffüberträger zusetzt, nämlich bis zu 98 % der berechneten Menge Kohlensäure. Ungefähr ebensoweit kommt man mit einer Zuckerlösung, welche durch Kalilauge leitend gemacht ist. Da aber der Prozess auch durch Zusatz kräftiger Oxydationsmittel unter keinen Umständen zu Ende geführt werden konnte, so ist anzunehmen, dass stets ein kleiner Theil des Zuckers durch die Einwirkung der sauren oder alkalischen Flüssigkeit unter Bildung äusserst schwierig oxydirbarer oder flüchtiger Kohlenstoffverbindungen zersetzt und somit dem Oxydationsprozess entzogen wird.

Ziemlich vollkommen verläuft die Oxydation, wenn man den Rohrzucker in Barytwasser löst und bei 40° bis 80° elektrolysirt;

in diesem Falle lässt sich jedoch quantitativ Kohlensäure erhalten, wenn man nachträglich mit Kaliumpermanganat oxydirt. (Dies spricht dafür, dass der bei der elektrolytischen Oxydation noch fehlende Kohlenstoff in Form von Baryumoxalat im Niederschlage vorhanden ist. Anmerkung des Referenten.) Alle Versuche wurden ohne Diaphragma mit Anoden und Kathoden aus Platin ausgeführt.

H. Biltz (A. **305**, 167) ist durch elektrochemische Oxydation die Synthese von Salicil-α-Osazon aus Salicylaldehydphenylhydrazon gelungen:

$$2\,C_6H_4(OH)\cdot CH{=}N-NHC_6H_5 + O = H_2O + C_6H_4(OH)\cdot C({=}N-NHC_6H_5)-C({=}N-NHC_6H_5)\cdot C_6H_4(OH).$$

2 g Salicylaldehydphenylhydrazon und 3,5 g Aetznatron werden unter Erwärmen in 100 g Wasser gelöst und als Anodenflüssigkeit in eine Thonzelle gebracht, während als Kathodenflüssigkeit eine Natronlauge von derselben Stärke dient. Platinbleche von 14 qcm Oberfläche bilden die Elektrode für einen Strom von 0,1 Amp. bei 3,3 Volt Badspannung. Die Oxydation erfordert 21 Stunden Zeit und eignet sich nicht als Darstellungsmethode, da die Verwendung von Luftsauerstoff als Oxydationsmittel bessere, bis über 70 % der Theorie steigende Ausbeuten liefert.

3. Anderweitige Verwendung der Elektrolyse als Hilfsmittel bei der Darstellung organischer Präparate.

M. Otto kommt mit seinem Engl. Pat. Nr. 16122 für die elektrochemische Darstellung des Jodoforms zu spät; das D. R.-P. Nr. 29771, welches bekanntlich bewährte Angaben macht, ist bereits erloschen. Nach dem Otto'schen Verfahren wird Jodoform durch Einwirkung von Ozon auf eine Lösung von Jodkalium und Alkali in Weingeist hergestellt, was jedenfalls sehr unzweckmässig ist. Auffälliger Weise findet sich in dem Ausführungsbeispiel ohne Weiteres der Weingeist durch Holzgeist ersetzt, während doch erfahrungsgemäss nur Aethylalkohol, nicht aber Methylalkohol durch Einwirkung von Jod und Alkali Jodoform liefert.

Zur Gewinnung der aus Tangen ausgelaugten technisch werthvollen Stoffe hatte A. Krefting früher Fällung durch verdünnte Schwefelsäure verwendet (D. R.-P. Nr. 95185). Jetzt empfiehlt er statt der Ansäuerung die Einwirkung des Stromes (D. R.-P. Nr. 101484). Als Elektrolyt dient die Lösung der Tangstoffe mit

oder ohne Zusatz von Salzen; durch die an der Anode auftretenden Säuren wird eine Fällung und bei Gegenwart von Chloriden zugleich eine Bleichung der organischen Substanzen erzielt, welche fortlaufend von der Anode mechanisch entfernt werden.

Der Ersatz der Diazogruppe durch -Cl, -CN u. s. w. gelingt, wie bekannt, nur befriedigend in Gegenwart von Cuprosalzen (Methode von Sandmeyer) oder fein vertheiltem Kupfer (Methode von Gattermann). E. Votoček und E. Zenišek (Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 485) haben nun zum Theil mit gutem Erfolg versucht, den Austausch der Diazogruppe gegen Halogen in der Art zu bewirken, dass sie Diazolösungen unter Zusatz von Cuprisalzen zwischen Kupferelektroden elektrolysiren. Zwei Beispiele mögen das Verfahren erläutern.

1. *o*-Chlortoluol aus *o*-Toluidin.

$$C_6H_4(CH_3)NH_2 \rightarrow C_6H_4(CH_3)N{:}NCl \rightarrow C_6H_4(CH_3)Cl.$$

36 g *o*-Toluidin werden mit 75 g Salzsäure und 24 g Natriumnitrat diazotirt, mit 100 g Kupferchlorid versetzt und unter Eiskühlung zwischen Kupferelektroden elektrolysirt; Stromdichte $D_{100} = 5{,}8$ Amp., Badspannung 11 Volt. Ausbeute an *o*-Chlortoluol 59% der Theorie gegenüber 31,5% nach Sandmeyer.

2. *p*-Chlortoluol $\underset{(1)}{CH_3} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{Cl}$ aus *p*-Toluidin $\underset{(1)}{CH_3} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{NH_2}$.

Arbeitsweise ganz wie oben beim *o*-Toluidin. Ausbeute an *p*-Chlortoluol 75% der Theorie gegenüber 64% nach Gattermann.

4. Wirkungen der dunkeln Entladung und des Lichtbogens.

Ueber die einschlägigen Arbeiten von M. Berthelot ist bereits im theoretischen Theile dieses Jahrbuches Seite 222—224 Bericht erstattet, desgleichen über die Untersuchungen von H. Kauffmann auf Seite 238—239.

5. Verwendung der Elektrolyse in der Zuckerfabrikation, in den Gährungsgewerben und in der Gerberei.

Von irgendwelchen wesentlichen Fortschritten auf diesen Gebieten der angewandten Elektrochemie ist im Berichtsjahre nichts bekannt geworden.

Deutsche Patente.

Merck, Piperidin und Dihydrochinolin. Nr. 104664.
Klar & Schulze, Aldehyde. Nr. 106495.

Englische Patente.

Otto, Jodoform. Nr. 16122 von 1898.
Wülfing, Reduktion von Nitrokörpern. Nr. 12596 von 1899.
Andersen, elektr. Gerbung. Nr. 4764 von 1898.

Amerikanisches Patent.

Sadtler, elektr. Gerbung. Nr. 620056 von 1899.

Apparate.

Leitungen.

Eine ebenso einfache wie praktische Vorrichtung zum Verbinden von Metallbändern ohne Loth und Niet hat die Aluminium- und Magnesium-Fabrik Hemelingen in ihrem deutschen Patente Nr. 103404 vom 28. September 1898 angegeben. Mit einem und demselben Werkzeuge, welches in den Fig. 192

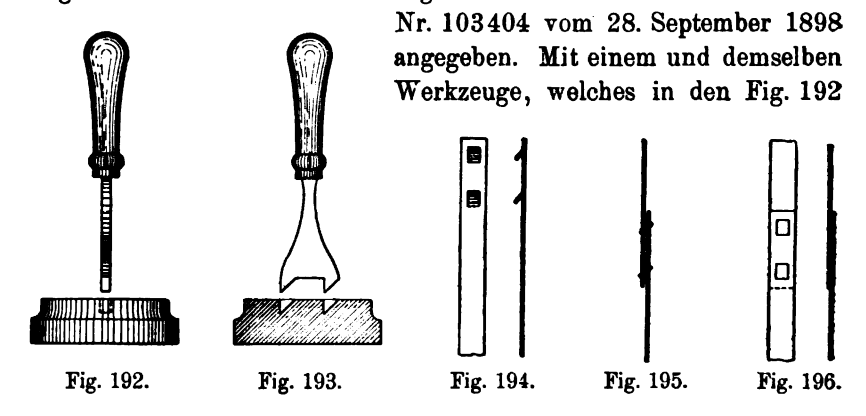


Fig. 192. Fig. 193. Fig. 194. Fig. 195. Fig. 196.

und 193 dargestellt ist, können aus beiden zu verbindenden Bandenden Lappen ausgestossen und nach Einführung der Lappen des einen Endes in die Oeffnung des anderen die Verbindungen zusammengedrückt werden.

Diaphragmen.

Um bei Wasserzersetzungsapparaten eine gute Zirkulation des Elektrolyten aufrecht zu erhalten, gleichzeitig aber den Uebertritt von Gasen aus der einen in die andere Zelle zu verhüten, sind nach einem Patente der Société Anonyme L'Oxhydrique (D. R.-P. Nr. 106226 vom 26. Febr. 1898) folgende Bedingungen innezuhalten.

1. Es ist möglich, derartig kleine Durchlochungen zu verwenden (von höchstens 1 mm Durchmesser), dass die Mischung des

Elektrolyten und der Durchgang der Ionen stattfinden kann, während die Gasbläschen nicht hindurchgehen können.

2. Damit der elektrische Widerstand möglichst gering ist, sollen diese Durchlochungen sich an der unteren Fläche der Elektroden befinden und möglichst zahlreich sein.

3. Damit diese Durchlochungen nicht die Gase hindurchlassen, müssen sie auf einige Centimeter Höhe oberhalb des unteren Endes der Elektroden beschränkt sein. Sie müssen wenigstens 4 cm von dem unteren Ende der Diaphragmen entfernt sein und möglichst geringen Durchmesser besitzen.

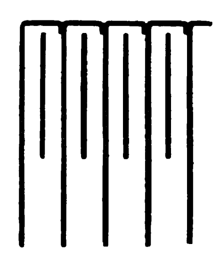


Fig. 197.

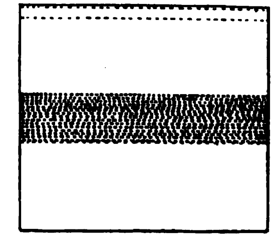


Fig. 198.

Die Fig. 197 und 198 zeigen als Beispiel eine Ausführungsform der besonderen Anordnung der erwähnten Löcher.

Dow stellt die für die Alkalisalzelektrolyse erwünschten Diaphragmen durch einen Fällungsprozess während der Elektrolyse her. Die gewöhnliche Salzsoole enthält ausser Chlornatrium Magnesium- und Calciumchlorid. Bringt man nun zu Beginn des Betriebes etwas Eisen an die Anode, so entsteht hier Eisenchlorid. An einer bestimmten Stelle zwischen den Elektroden soll sich nun durch die von den verschiedenen Elektroden überdiffundirenden Stoffe durch die folgenden Umsetzungen ganz selbstthätig ein keiner Stütze bedürfendes hinreichend festes Diaphragma aufbauen, welche seinen sehr geringen elektrischen Widerstand besitzt, aber sehr wenig durchlässig für die Produkte der Elektrolyse ist:

$$3\,NaHO + FeCl_3 = Fe(HO)_3 + 3\,NaCl;$$
$$3\,Ca(HO)_2 + 2\,FeCl_3 = 2\,Fe(HO)_3 + 3\,CaCl_2;$$
$$3\,Mg(HO)_2 + 2\,FeCl_3 = 2\,Fe(HO)_3 + 3\,MgCl_2;$$
$$2\,NaHO + CaCl_2 = Ca(HO)_2 + 2\,NaCl;$$
$$2\,NaHO + MgCl_2 = Mg(HO)_2 + 2\,NaCl.$$

Das Diaphragma wird also aus Eisen-, Calcium- und Magnesiumhydrooxyden zusammengesetzt sein und zwar an der Anodenseite reicher an Ferrihydrat, weil dieses am widerstandsfähigsten

gegen Chlor ist. Sollte das Diaphragma an irgend einer Stelle undicht werden, so wird hier die Diffusion stärker und das Leck baut sich schnell wieder zu. — U. S. A. P. Nr. 621908.

Elektroden.

Connors Elektrode (U. S. A. P. Nr. 627573 vom 27. Juni 1899) ist aus Retortengraphitstücken zusammengesetzt. Die Verschraubungen und anderen metallischen Verbindungsstücke lassen sich kaum gut genug schützen, um eine brauchbare Anode zu geben.

Carmichael, über dessen Apparate wir schon in früheren Bänden berichtet haben, giebt in der Engl. Patentschrift Nr. 13230 von 1899 folgende Methode der Anordnung seiner aus Platindraht bestehenden Anoden an: Von den Hauptleitungen führen Zweigleitungen über Isolirrohre. In jedes dieser aus Glas, Steinzeug oder anderem Materiale hergestellten Rohre führt von den Zweigleitungen aus ein Kupferdraht, welcher an seinem unteren Ende mit einem Platinstift verlöthet ist. Die Stifte selbst sind unter Verschmelzen der entsprechenden Oeffnung durch den Boden des Isolirrohres hindurchgeführt und tragen an ihren unteren Enden das mit ihnen verlöthete Platindrahtgestell. Der in dem Rohre durch den Draht noch freigelassene Raum wird mit Wachs, Paraffin oder mit ähnlichem nichtleitenden chlorbeständigen Material vergossen.

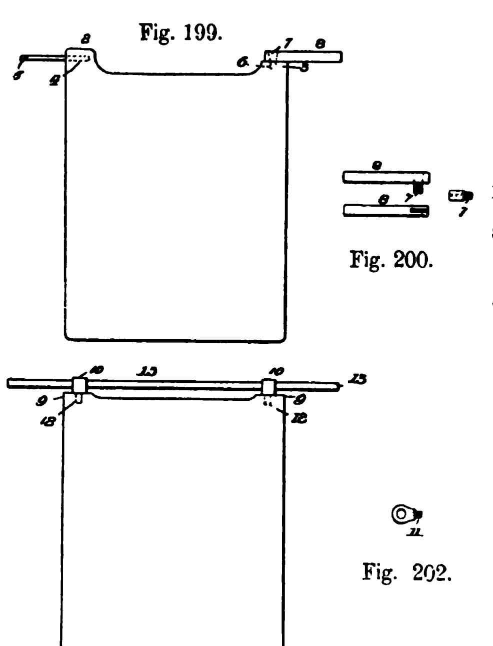

Fig. 199.

Fig. 200.

Fig. 201.

Fig. 202.

Einige recht praktische Vorrichtungen zum Aufhängen von Anoden sind von Walker (U. S. A. P. Nr. 633056 vom 12. Septbr. 1899) vorgeschlagen worden. — In Fig. 199 sind zwei Vorrichtungen dargestellt. Für den Ansatz *2* wird beim Giessen der Anodenplatte eine seitliche Oeffnung *4* vorgesehen, in welche dann ein Dübel eingetrieben wird, welcher lediglich den Zweck hat die Anode auf derjenigen

Seite des Bottichrandes zu tragen, von welcher dieselbe keinen Kontakt mit der Stromleitung erhalten soll. Für die Kontaktseite wird der Anodenansatz wie bei *3* abgeflacht und schon beim Giessen mit einem Loche *6* versehen. In dieses wird dann die mit Kontaktschiene *8* vergossene Schraube *7* eingetrieben. Letztere wird aus einem härteren Materiale hergestellt, so dass man sich die Arbeit des Gewindeschneidens für das Loch *6* ersparen kann. — Statt dieser Vorrichtung können auch in die abgeplatteten Anodenansätze *9* bei *12* Schrauben *10* mit gelochten Köpfen in der eben beschriebenen Weise eingeschraubt werden. Die Trag- und Kontakttraverse *13* wird dann durch die Köpfe geschoben.

Ein Verfahren von Siemens & Halske (D. R. P. Nr. 102964 vom 28. April 1898), Kohleelektroden, welche in elektrischen Oefen Verwendung finden sollen, dadurch haltbar zu machen, dass man dieselben mit einem Ueberzuge aus Thon, Calciumcarbid oder dergl. versieht, erscheint uns unzweckmässig, weil einestheils der Ueberzug nicht gut hält, andererseits Verunreinigungen in die Schmelze gelangen, endlich die Herstellung (Carbidüberzug) zu umständlich und kostspielig ist.

Wegen der Ergebnisse von Versuchen mit Kohleelektroden, wie sie durch Zellner ermittelt wurden, sei auf die Originalarbeit in der Zeitschr. f. Elektrochemie 1899, **5**, 451 verwiesen.

Mit einem Metallfällungsapparate von Luce ist kaum ein vortheilhaftes Arbeiten möglich, da die vertikal angeordneten drehbaren Kathoden rechtwinklig gegen die horizontal liegenden Anoden stehen. U. S. A. P. Nr. 629134 vom 18. Juli 1899.

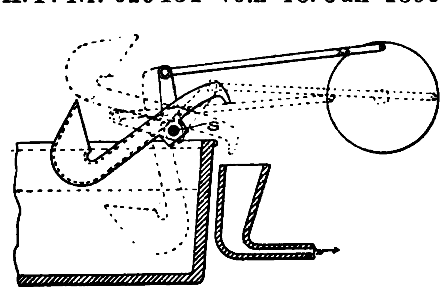


Fig. 203.

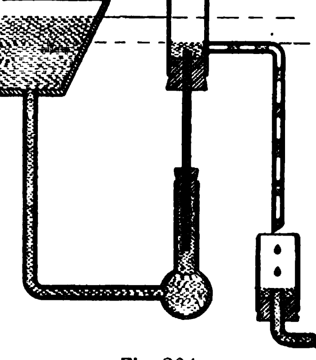


Fig. 204.

Das Einführen von Flüssigkeiten in ein elektrisches Apparatesystem führt oft zu unerwünschten Stromverzweigungen. Dies zu vermeiden empfiehlt Carmichael (U. S. A. P. Nr. 637851 vom 28. November 1899) einen Schöpfapparat, der in Fig. 203 abgebildet ist.

Für den gleichen Zweck hat Girouard in seinem Engl. Patente Nr. 10205 von 1899 eine Vorrichtung in Vorschlag gebracht, durch welche die Flüssigkeit von einem Sammelgefässe aus unter Vermittelung eines Drosselrohres in solcher Menge einem Aufnahmerohre zugeführt wird, dass dieselbe hier tropfenweise einläuft. Die beigefügte Fig. 204 auf S. 391 bedarf keiner weiteren Erläuterung.

Thiele bespricht in der Zeitschr. für angewandte Chemie **1899**, 597, recht praktische Kugelmühlen für Laboratoriumsarbeiten, Porzellantrommeln, welche auf einem aus drehbaren Walzen bestehenden Gestelle ruhen und durch die Walzen in Drehung versetzt werden können. Der Antrieb der Walzen kann nach Belieben durch Elektromotor, Turbine, Heissluftmotor etc. erfolgen. Die Vorrichtung wird von John & Eichler in Dresden, die Porzellantrommeln werden auch von der Königl. Porzellanmanufaktur in Berlin in verschiedenen Grössen geliefert.

Die Firma Max Kähler & Martini in Berlin macht in der Zeitschrift für angewandte Chemie **1899**, 710, ein Elektrolysirgestell mit drehbarer Elektrode (Perlins Rührelektrode) bekannt, über welches wir schon auf S. 383 berichtet haben.

Deutsche Patente.

Sirotkin, Apparat zur Elektrolyse von Flüssigkeiten mit innerhalb von Heizrohren angeordneten Elektroden. Nr. 102007 von 1898.

Chemische Thermo-Industrie, G. m. b. H., Verfahren zur Herstellung von Kohlen für elektrische Zwecke. Nr. 102200 von 1898.

Aktiengesellschaft für Zink-Industrie, vormals Wilhelm Grillo & Schröder, Kontaktkörper für katalytische Prozesse. Nr. 102244 von 1898.

Siemens & Halske, Aktiengesellschaft, Verfahren zur Behandlung von Elektrodenkohlen für elektrische Oefen. Nr. 102964 von 1898.

Schneevogl, säure- und gasdichte Anschlussvorrichtung der Leitungsdrähte bei Primär- und Sekundärelementen; Zus. z. Pat. 104104. Nr. 106025 von 1898.

Société Anonyme l'Oxhydrique, Verbesserungen an Glocken für elektrolytische Apparate. Nr. 106226 von 1898.

March, ein zur Aufnahme von flüssigem Elektrodenmaterial dienender Topf für elektrolytische Zellen. Nr. 106717 von 1898.

Falkner-Rumpf, Verfahren zur Herstellung elektrisch leitender Körper. Nr. 108579 von 1898.

Gundelach, Kathode für Vakuumröhren. Nr. 108984 von 1899.

Bastian, elektrolytischer Elektrizitätszähler. Nr. 108408 von 1898.

Edison, elektrolytischer Elektrizitätszähler. Nr. 105979 von 1898.

Englische Patente.

Bastian, elektrolytischer Elektrizitätsmesser. Nr. 5034 von 1898.

Saunders, elektrische Kohlen. Nr. 3198 von 1898.

Greenfield, Anoden für die elektrolytische Metallfällung. Nr. 14599 von 1898.

Beach, Anoden. Nr. 3431 von 1898.

Krebs, Elektroden. Nr. 8319 von 1898.

Loiselet, elektrolytischer Apparat. Nr. 22872 von 1898.

Haas, elektrolyt. Apparat. Nr. 10215 von 1899.

Girouard, Flüssigkeitszuführung für elektrolytische Apparate. Nr. 10205 von 1899.

Carmichael, Elektroden und Elektrodenverbindung. Nr. 10320 von 1899.

Holland & Laurie, Diaphragmen. Nr. 5200 von 1899.

Holland & Laurie, Apparat für elektrolytische Zwecke. Nr. 5199 von 1899.

Michel, Wilhelm & Richard, elektrolytischer Apparat. Nr. 11930 von 1899.

Dowe, Diaphragma. Nr. 6687 von 1899.

Amerikanische Patente.

Sämmtlich von 1899.

Bastian, elektrolytisches Messinstrument. Nr. 626135.

Morrow, Anode. Nr. 621121.

Dowe, Elektrolysirzelle. Nr. 621907.

Dowe, Diaphragma. Nr. 621908.

Perreur-Lloyd, elektrolytischer Apparat. Nr. 626033.

Irish, Elektrode. Nr. 626787.

Connor, Elektrode. Nr. 627573.

Howell, Elektrode. Nr. 628661.

Morrow, Elektrolysirapparat. Nr. 629043.

Becker, Herstellung von Kathoden für elektrolyt. Metallfällung. Nr. 630796.

Perreur-Lloyd, Apparat für elektrolytische Fällung. Nr. 636212.

Schröder, katalytische Substanz. Nr. 636925.

Pond, Verfahren und Apparat für elektrolytische Scheidung. Nr. 637410.

Carmichael, Flüssigkeitszuführung für elektrolytische Apparate. Nr. 637851.

Husted & Jones, Diaphragma. Nr. 638246.

Fischer, Kontaktschraube. Nr. 638230.

Roberts, Elektrode. Nr. 638278.

Haas, Anode. Nr. 639811.

Empfehlenswerthe Veröffentlichungen
aus dem Jahre 1899.

---

1. Mathematik, Physik, Mechanik und Elektrotechnik.

Physikalisches Praktikum, mit besonderer Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Methoden. Von E. Wiedemann und H. Ebert. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1899.

Elektrizität und Magnetismus. Von M. Fr. Daniëls, Deutsch von A. Gockel. Verlag von B. Veith, Freiburg (Schweiz). 1899.

Unités électriques absolues. Von G. Lippmann. Redigirt von A. Berget. Verlag von G. Carré und C. Naud, Paris. 1899.

Die elektrischen Leitungen. Von J. Teichmüller. 1. Theil: Wirkungsweise und Berechnung der elektrischen Gleichstromanlagen. Verlag von F. Enke, Stuttgart. 1899. Preis 10 Mk.

Elektrische Untersuchungen. Ueber die thermo- und piëzoelektrischen Eigenschaften der Krystalle des ameisensauren Baryts, Bleioxyds, Strontians und Kalkes, des salpetersauren Baryts und Bleioxyds, des schwefelsauren Kalis, des Glycocolls, Taurins und Quercits. Von W. G. Hankel. Verlag von B. G. Teubner, Leipzig. 1899. Preis 2 Mk.

Magnetische Untersuchungen. Ein Wegweiser für Hütteningenieure. Von E. Schmidt. Verlag von W. Knapp, Halle. 1899.

Die Elektrizität in Gewerbe und Industrie. Grundzüge für die Praxis über den Ausbau und den Betrieb elektrischer Licht- und Kraftanlagen. Von W. Vogel. Verlag von B. F. Voigt, Leipzig. 1899.

Beiträge zum Problem des Fernsehens. Von R. Ed. Liesegang. 2. Aufl. Selbstverlag Düsseldorf. 1899. Preis 3 Mk.

Die dynamoelektrischen Maschinen. Ein Handbuch für Studirende der Elektrotechnik. Von Silvanus P. Thompson. 6. Aufl. Nach C. Grawinkel's Uebersetzung neu bearbeitet von K. Strecker und F. Vesper. Verlag von W. Knapp, Halle a. S. 1899.

Vierstellige mathematische Tabellen. Von E. Schultz. 3. Aufl. Verlag von G. D. Bädecker, Essen. 1899.

Schweizer Zeitfragen. Die elektrischen Stark- und Schwachstromanlagen und die Gesetzgebung. Von F. Meili. Verlag des Artistischen Instituts Orell Füssli, Zürich. 1899. Preis 1,50 Mk.

2. Theoretische und technische Chemie.

Grundriss der allgemeinen Chemie. Von W. Ostwald. 3. Aufl. Verlag von W. Engelmann, Leipzig. 1899.

Maassanalytische Studien. Von J. Wagner. Verlag von O. Leiner, Leipzig. 1899.

Vorlesungen über allgemeine Hüttenkunde. Uebersichtliche Darstellung aller Methoden der gewerblichen Metallgewinnung, eingeleitet durch eine Schilderung aller in Betracht kommenden Eigenschaften der Metalle und ihrer Verbindungen, und abgeschlossen durch eine Uebersicht aller wichtigen Apparate und Hilfsmittel. Für Studirende des Hüttenfachs, Hütten-Ingenieure und Chemiker, auf Grund der neuesten Aufschlüsse und Erfahrungen. Von E. F. Dürre. Verlag von W. Knapp, Halle. 1899.

Lexikon der Metalltechnik. Von J. Bersch. 1. Lief. Verlag von A. Hartleben, Wien, Pest, Leipzig. 1899.

Die moderne Chemie. Eine Schilderung der chemischen Grossindustrie. Von W. Bersch. 1. Lief. Verlag von A. Hartleben, Wien, Pest, Leipzig. 1899.

3. Theoretische und technische Elektrochemie.

Grundzüge der Elektrochemie, auf experimenteller Basis. Von R. Lüpke. 3. Aufl. Verlag von J. Springer, Berlin. 1899.

Traité d'Analyse Chimique quantitative par électrolyse. Von J. Riban. Verlag von Masson & Co., Paris. 1899.

Handbuch der Calciumcarbid- und Acetylentechnik. Von F. Liebetanz. 2. Aufl. Verlag von O. Leiner, Leipzig. 1899.

Handbuch der Galvanostegie und Galvanoplastik. Von H. Stockmeier. Verlag von W. Knapp, Halle. 1899.

4. Regelmässig erscheinende Werke.

Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Unter Mitwirkung von Beckurts, Bischoff, Dürre, Eder, Friedländer, Heussermann, Küster, Lewkowitsch, Märcker, Röhmann, Seubert. Herausgegeben von R. Meyer. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1899.

Fortschritte der Elektrotechnik. Vierteljährliche Berichte über die neueren Erscheinungen auf dem Gesammtgebiete der angewandten Elektrizitätslehre, mit Einschluss des elektrischen Nachrichten- und Signalwesens. Mit Unterstützung der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft Berlin, der Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft vorm. Schuckert & Co., Nürnberg, und Siemens & Halske, A.-G., Berlin. Unter Mitwirkung von Bauch, Bombe, Borne, Borns, Boy, Breisig, Brix, Orlich, Schüler, Veesenmeyer, Kraatz, Maser, Michalke, Will. Herausgegeben von K. Kahle und K. Strecker. Verlag von J. Springer, Berlin. 1899.

Kerpely's Berichte über die Fortschritte der Eisenhüttentechnik des Jahres 1894 und 1895. Von Th. Beckert. 11. Jahrg. Verlag von A. Felix, Leipzig. 1899. Preis je 12 Mk.

Chemiker-Taschenbuch für 1899 nebst Mitgliederliste und Vereinsmittheilungen. Von F. Peters, Berlin.

Chemiker-Kalender 1899. Von R. Biedermann. 20. Jahrgang. Verlag von J. Springer, Berlin.

Statistische Zusammenstellungen über Blei, Kupfer, Zink, Zinn, Silber, Nickel, Aluminium und Quecksilber von der Metallgesellschaft und der Metallurgischen Gesellschaft. 6. Jahrg. Frankfurt. 1899.

The Mineral Industrie its statistics, Technology and Trade in the United States and other Countries to the End of 1898. Von R. P. Rothwell. Vol. VII. The Scientific Publishing Company, New York und London. 1899.

The Electrician Electrical Trades Directory and Handbook for 1899. 17. Jahrg. Preis 10 Mk.

5. Vorträge; kürzere Mittheilungen aus der Industrie.

Elektrischer Einzelantrieb in den Maschinenbauwerkstätten der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft. Von O. Lasche, Berlin.

Ueber Benutzung vorhandener Naturkräfte zur Erzeugung elektrischer Kraft, sowie deren Uebertragung und Vertheilung auf die Betriebsstätten eines Werkes. Von C. Arldt, Berlin.

Zeitschriften-Uebersicht für 1894—1899.

Titel	Erscheint in	Bandnummern					
		1894	1895	1896	1897	1898	1899
American chemical Journal	Baltimore	16	17	18	19	20	21. 22
American Journal of science	New Haven	(3) 47. 48	49. 50	(4) 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8
Annales de physique et de chimie	Paris	(7) 1—3	4—6	7—9	10—12	13—15	16—18
Archives neerlandaises de sciences exactes et naturelles	Brüssel	28	29	30	31	32	33
Archiv für wissenschaftliche Photographie	Halle	—	—	—	—	—	1
Atti delle R. Acad. dei Lincei Roma	Rom	(5) 3	4	5	6	7	8
Beiblätter zu Wiedemann's Annalen	Leipzig	18	19	20	21	22	23
Berg- und Hüttenmännische Zeitung	Leipzig	53	54	55	56	57	58
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	Berlin	27	28	29	30	31	32
Berichte der k. k. wissenschaftl. Akademie Wien	Wien	103	104	105	106	107	108
Bulletin de la Société chimique de Paris	Paris	(3) 11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	20. 21
Chemical News	London	69. 70	71. 72	73. 74	75. 76	77. 78	79. 80
Chemiker-Zeitung	Berlin	18	19	20	21	22	23
Chemische Industrie	Berlin	17	18	19	20	21	22
Chemisches Centralblatt	Berlin	65	66	67	68	69	70
Chimica industriale	Torino	—	—	—	—	—	1
Comptes rendus de l'Academie des sciences	Paris	118. 119	120. 121	122. 123	124. 125	126. 127	128. 129
Eclairage électrique	Paris	1	2—5	6—9	10—13	14—17	18—21
Electrical Review	New York	24. 25	26. 27	28. 29	30. 31	32. 33	34. 35
Electrical World	New York	33. 34	35. 36	37. 38	39. 40	41. 42	43. 44
Electrician	London	32. 33	34. 35	36. 37	38	39. 40	41. 42
Electrician, american	New York	6	7	8	9	10	11
Electricien	Paris	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18
Elektrochemische Zeitschrift	Berlin	1	1—2	2—3	3—4	4—5	5—6
Elektrotechnische Zeitschrift	Berlin	1894	1895	1896	1897	1898	1899
Engineering	London	57. 58	59. 60	61. 62	63. 64	65. 66	67. 68
Engineering and Mining Journal	New York	57. 58	59. 60	61. 62	63. 64	65. 66	67. 68
Gazetta chimica italiana	Rom	24	25	26	27	28	29
Génio civile	Paris	24—26	26. 27	29. 30	30. 31	32. 33	34. 35
Göttinger Nachrichten der königl. Gesellschaft der Wissenschaften	Göttingen	1894	1895	1896	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft	Petersburg	26	27	28	29	30	31
Journal für praktische Chemie	Leipzig	158	159. 160	161. 162	163. 164	165. 166	167. 168
Journal of physical Chemistry	Ithaka	—	—	—	1	2	3
Journal of the American chemical Society	Easton (Pensylv.)	15. 16	17	18	19	20	21
Journal of the Chemical Society	London	65. 66	67. 68	69. 70	71. 72	73. 74	75. 76
Journal of the Franklin Institute	Philadelphia	137. 138	139. 140	141. 142	143. 144	145. 146	147. 148
Journal of the Society of Chemical Industry	London	13	14	15	16	17	18
Liebig's Annalen	Leipzig	278—283	284—288	289—293	293—299	299—306	307—309
Mois scientifique	Paris	—	—	—	—	—	1
Moniteur scientifique	Paris	43. 44	45. 46	47. 48	49. 50	51. 52	53. 54
Naturwissenschaftliche Rundschau	Braunschweig	9	10	11	12	13	14
Nuovo Cimento	Pisa	35. 36	(4) 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8	9. 10
Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen	Wien	42	43	44	45	46	47
Pequeña Industria	Valencia	—	—	—	—	—	1
Philosophical Magacin	London	(5) 37. 38	39. 40	41. 42	43. 44	45. 46	47. 48
Physical Review	Lancaster	—	1	2. 3	4. 5	6. 7	8. 9
Proceedings of the chemical Society	London	10	11	12	13	14	15
Revue technique	Paris	1894	1895	1896	1897	1898	1899
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	—	12. 13	13. 14	14. 15	16. 17	18. 19	20. 21
Science abstracts	London und New York	—	—	—	—	1	2
Stahl und Eisen	Düsseldorf	14	15	16	17	18	19
U. S. A. official Gazette Patent Office	Washington	70—73	74—77	78—81	82—85	86—89	90—93
Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft Berlin	Leipzig	—	—	—	—	—	1
Vierteljahrshefte zur Statistik des Deutschen Reiches	Berlin	3	4	5	6	7	9
Wiedemann's Annalen für Physik und Chemie	Leipzig	51—53	54—56	57—59	60—63	64—66	67—69
Zeitschrift für analytische Chemie	Wiesbaden	33	34	35	36	37	38
Zeitschrift für angewandte Chemie	Berlin	1894	1895	1896	1897	1898	1899
Zeitschrift für anorganische Chemie	Hamburg	6. 7	8—10	11—13	14. 15	16—18	19—22
Zeitschrift für Elektrochemie	Halle	1	1—2	2—3	3—4	4—5	5—6
Zeitschrift für Instrumentenkunde	Berlin	14	15	16	17	18	19
Zeitschrift für physikalische Chemie	Leipzig	13—15	16—18	19—21	22—24	25—27	28—31
Zeitschrift für physikalischen und chemischen Unterricht	—	7	8	9	10	11	12

Namen-Register.

Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf Patentnachrichten (für S. 394—395 auf Bücherschau) ohne besprechenden Text.

Sach-Register.

Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf Patentnachrichten (für S. 394–395 auf Bücherschau) ohne besprechenden Text.

Buchdruckerei des Waisenhauses in Halle a. S.



